

Plasmaabscheidung von Metall-Polymer-Nanokompositen:

Verfahrensentwicklung, Charakterisierung,
Erste Anwendungen

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

**DER FAKULTÄT MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN**

von

Diplomchemiker Marcus Wolf
geboren am 09. Mai 1979 in Freiberg/Sachsen

Gutachter: Prof. Dr. Karl-Friedrich Arndt
Prof. Dr. Eberhard Schultheiß

Eingereicht am: 16.03.2011

Tag der Verteidigung: 20.05.2011

MEINEN ELTERN

1	Einleitung	1
1.1	Motivation der Arbeit.....	1
1.2	Plasmaabscheidung von Polymerkompositen – Stand der Technik.....	3
1.3	Zielstellung.....	6
2	Theoretische Vorbetrachtungen.....	8
2.1	Physikalische Eigenschaften des Plasmas und wichtige Kenngrößen	9
2.2	Elektrische Erzeugung von Plasmen – Die Glimmentladung	13
2.3	Stoffumwandlung im Plasma – Abscheideprozesse.....	17
2.4	Dünnschichttechnik.....	19
2.4.1	Kathodenzerstäubung – Sputtern.....	23
2.4.1.1	Gasflusssputtern	26
2.4.1.2	Hohlkatodeneffekt.....	26
2.4.1.3	Partikelerzeugung.....	29
2.4.2	Plasmapolymerisation.....	31
2.4.2.1	Mechanismen der Plasmapolymerisation.....	32
2.4.2.2	Einfluss der Prozessparameter auf die Schichteigenschaften der Plasmapolymere	33
2.5	Polymerkomposite.....	40
2.5.1	Perkolationstheorie/ Leitfähigkeitsmechanismen.....	40
2.5.2	Leitfähige Polymerkomposite als sensitive Materialien für organische Lösungsmittel	45
3	Aufbau der Vakuumbeschichtungsanlage LB Nano.....	48
3.1	Grundprinzip der Anlage.....	50
3.2	Innenausbau der Kammer.....	54
4	Prozessentwicklung des Hohlkatodensputterns und der Plasmapolymerisation	62
4.1	Charakterisierung der Gasflusssputterquelle (GFS).....	63
4.1.1	Analyse der Plasmabedingungen.....	63
4.1.2	Abscheideraten der Quelle mit Silbertargets.....	73
4.1.3	Größenverteilung der Silber-Nanopartikel	78
4.2	Charakterisierung der 60 MHz-Linearquelle (LQ)	85
4.2.1	Analyse der Plasmabedingungen.....	85
4.2.2	Abscheideraten der Monomere.....	94
4.2.3	Chemische Struktur der Plasmapolymere	96
4.2.4	Mechanische Eigenschaften der Filme	104
4.2.5	Eigenschaften der Schichtoberfläche	106
4.2.6	Wechselwirkung Plasmapolymer-Schichten mit organischen Lösungsmitteln	109
5	Charakterisierung der Silber-Polymer-Nanokomposite.....	116

5.1	Perkulationsverhalten der Silber-Nanopartikel	119
5.2	Elektrische Transporteigenschaften der Komposite.....	123
5.3	Sensitive Schichten für organische Lösungsmittel.....	126
5.4	Dehnungsmessungen an Kompositschichten mit eingelagerten Silber- und Kupferpartikeln	131
5.5	Antibakterielle Beschichtung von Membranen.....	133
6	Zusammenfassung	135
7	Ausblick	142
8	Anhang	144
8.1	Charakterisierung der Strömungsverhältnisse in den Plasmareaktoren	144
8.1.1	Die KNUSEN-Zahl	145
8.1.2	Die REYNOLDS-Zahl	149
8.1.3	Der Leitwert	152
8.2	Verwendete Substrate.....	157
8.3	Optische Emissionsspektroskopie	159
8.4	Funktion der Quarzmikrowaage.....	167
8.5	Statistische Auswertung der Beschichtungsraten der Gasflusssputterquelle	170
8.6	Statistische Auswertung der Größenverteilung der Silber-Nanopartikel	177
8.7	Messwerte zur Charakterisierung der Gasflusssputterquelle	180
8.8	Abscheideraten der Linearquelle.....	181
8.9	Kontaktwinkel und Oberflächenenergie der Plasmapolymerschichten	182
8.10	Messplätze zur elektrischen Charakterisierung der leitfähigen Polymerkomposite	184
8.11	Elektrische Eigenschaften der leitfähigen Polymerkomposite.....	187
9	Literaturverzeichnis	188

Abkürzungen

Bl	Blende in der Vakuumkammer
DC	Gleichspannung
GFS	Gasflusssputtern
Ka	Vakuumkammer
LQ	Linearquelle
MFC	Massendurchflussregler
MMA	Methylmethacrylat
MW	Mikrowelle
OES	optische Emissionsspektroskopie
RT	Raumtemperatur
slpm	Standardliter pro Minute ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1013,3 \text{ hPa}$)
sccm	Kubikzentimeter pro Minute ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1013,3 \text{ hPa}$)
SR1	Saugrohr1
SV	Schmetterlingsventil
UHF	Ultrahochfrequenz
HF	Hochfrequenz
Vol-%	Volumenprozent

Zeichen

A	totaler Einsteinkoeffizient
A_{kl}	Übergangswahrscheinlichkeit
$B(T_e)$	Partitionsfunktion (Normalisierungskonstante für die BOLTZMANN-Verteilung)
B	Beschichtungsrate
C_p	isobare Wärmekapazität
c	Strömungsgeschwindigkeit
D	Abstand/Distanz
D_E	Elektrodenabstand
d	Durchmesser
d_p	Partikeldurchmesser

d_s	Öffnungspalt
E	Energie des elektrischen Feldes
E_0	Ionisierungsenergie
E_e	kinetische Energie der Elektronen
E_{el}	elektrische Feldstärke
E_{ij}	Anregungsenergie
E_k	Energie des oberen Niveaus
E_r	Young-Modul
e	elektrischer Ladung
F	Freiheitsgrad
F_Y	Yasuda-Faktor
f	Massenfluss
f_p	Pulsfrequenz
g_{i0}	statistisches Gewicht der ionisierten Teilchen im Grundzustand
g_{ij}	statistisches Gewicht der ionisierten Teilchen im angeregten Zustand
G_m	Mischungsentropie
G_p	Gleitungsfaktor
H	Härte
H_m	Mischungsenthalpie
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
I	Intensität der Emissionslinie im Spektrum
J	Drehimpulsquantenzahl
K	KNUDSEN-Zahl
k	BOLTZMANN-Konstante
l	Rohrdurchmesser
l_c	Länge des Kathodenfalls
m	Masse
m_a	Masse des Fluids
m_e	Elektronenmasse
m_x	Masse des Teilchens
M	Molare Masse
M_c	Netzkettenmolmasse
N_0	Dichte der Atome im Grundzustand

N_e	Elektronendichte
N_p	Plasmadichte
n	Brechungsindex
n_a	Anzahl der Atome
n_I	Anzahl der Ionen
n_{ij}	Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand
P	Füllgrad
P_{el}	elektrische Leistung der Plasmaquelle
p	Druck
p_p	Puls-Pausen-Verhältnis
q	Ladung
Q_∞	totaler Ratenkoeffizient der Anregungs- und Abregungsprozesse
Q_m	Stoßwahrscheinlichkeit
R	Energieniveau angeregter Zustände von Atomen/Molekülen im Plasma
R^2	linearer Korrelationskoeffizient
Re	REYNOLDS-Zahl
r_s	Schwenkradius
s_R^2	Varianz der Reststreuung
T_d	SUTHERLAND-Konstante
T	Temperatur
t_v	mittleren Verweilzeiten
U_m	Mischungsenergie
v	Geschwindigkeit
v_I	Ionenstrom
y	Sekundärelektronenausbeute
x	Weg

Symbole

α	Energieverlust durch Teilchenkollision
Γ	escape-Faktor
γ	Öffnungswinkel
δ	Löslichkeitsparameter
η	dynamische Zähigkeit

λ	Wellenlänge
λ_{kl}	Wellenlänge des emittierten Photons
λ_w	freie Weglänge
λ_D	Debye-Länge
μ	Driftgeschwindigkeit
σ	Stoßquerschnitt
σ_{DC}	Gleichstromleitfähigkeit
ρ	Dichte
Φ	Anregungsfrequenz
ϕ	Volumenbruch
Φ_p	Plasmapotential
χ	Wechselwirkungsparameter

Indizes

c	Perkolationsschwelle
e	Elektronen
I	Ionen
g	Grundzustand
m	metastabile Energieniveaus bzw. Zustände
N	Neutralgas
r	1s-Energieniveau
p	p-Energieniveau

1 Einleitung

1.1 Motivation der Arbeit

Bereits im 17. Jahrhundert verwendete man unbewusst Nanoteilchen bei der Herstellung von Schwertern aus Damaszener Stahl im orientalisches-arabischen Raum [1]. Der Präfix „Nano“ bezieht sich auf die Größe der Strukturen oder Teilchen im Bereich von 100 nm bis zur atomaren Skala von 0,2 nm. Durch ihre gegenüber gleichen Materialien mit größeren Ausdehnungen stark veränderten Eigenschaften wird diese neue Stoffgruppe technologisch besonders interessant. Dies belegt die von 531 (1995) auf 3589 (2011) gestiegene Zahl an Patenten auf diesem Gebiet [2]. Die zwei wichtigsten Gründe für diese neuartigen Materialeigenschaften sind das stark gestiegene Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und die zunehmende Dominanz von Quanteneffekten [3]. Ersteres resultiert in einer drastischen Zunahme des Anteils an Oberflächenatomen an der Gesamtanzahl der Atome eines Teilchens. Für kleine Teilchen mit dem Durchmesser d_1 kann der Anteil der Oberflächenatome OA, deren Durchmesser d_2 deutlich kleiner ist ($d_1 \gg d_2$), durch $OA \approx 6d/D$ abgeschätzt werden. So bestehen Goldteilchen mit einem Durchmesser von zwei Nanometern zu über 80 % aus Oberflächenatomen. Dies ist mit einer Erhöhung der Grenzflächenenergie verbunden, wodurch alle auf der Wechselwirkung der Oberfläche mit ihrer Umgebung beruhenden Eigenschaften verändert werden. Dies zeigt sich unter anderem in gesteigerter chemischer Aktivität und wird zur Erhöhung der Effizienz von Brennstoffzellen genutzt [4]. Bei Teilchen mit einem Durchmesser unter 10 nm, wird der Aufenthaltsbereich der Elektronen bis in den Bereich der DE-BROGLIE¹-Wellenlänge eingeschränkt. Die elektronischen Eigenschaften der Materialien können daher nicht mehr durch die Kontinuumsphysik beschrieben werden. In diesem Größenbereich beginnen die Quanteneffekte optische, magnetische oder elektrische Eigenschaften zu beeinflussen. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel aus der Geschichte sind Gold und Silber-Partikel, welche in Farben bei Glas oder Keramiken aus dem 10. Jahrhundert gefunden wurden [5].

Aufgrund der großen Oberflächen sowie der hohen Beweglichkeit der Nanopartikel neigen diese im verstärkten Maße zur Agglomeration bzw. zur Stoffumwandlung. Um ihre Stabilität zu erhöhen, können sie in einer Matrix eingelagert werden. Deren Eigenschaften werden dadurch entscheidend beeinflusst und eine neue Stoffklasse, die der Nanokomposite, entsteht. Besonders die Kombination von Nanopartikeln und Polymeren bietet ein breites

¹ Louis-Victor de Broglie (1892-1987), französischer Physiker

Einsatzgebiet in kommerziellen Produkten, wie zum Beispiel Barrierschichten aus Nanoclay-Polyamid-Kompositen [6] oder antibakterielle Ausrüstung von Textilien mit Silber-Polypropylen-Fasern [7]. Neben den nasschemischen Prozessen zur Herstellung von Nanokompositen bieten vakuumbasierende Verfahren entscheidende Vorteile. So ist es möglich, hochreaktive Nanopartikel unter inerten Bedingungen zu verarbeiten und somit die Funktionalität bzw. die Reinheit der Oberfläche zu erhalten (z. B.: Carbon-Nanoröhren) [8]. Des Weiteren kommt es im Gegensatz zu Partikel-Dispersionen in Lösungsmitteln zu weniger Agglomeration. Die Kompatibilität zu Standardprozessschritten in der Mikroelektronik ist ein weiterer Vorteil. Dadurch wird der Aufbau komplexer Systeme aus Kompositen, wie z. B. Datenspeicher, optische Filter oder Solarzellen möglich [9, 10]. Ein weiteres Einsatzgebiet der Polymerkomposite sind sensorische Schichten zur Detektion von Lösungsmitteln, mechanischen Kräften oder Temperaturänderung [11, 12].

Bisher wurden die leitfähigen Polymerkomposite vor allem aus Lösungen oder Schmelzen gewonnen [13, 14]. Eine Abscheidung mittels eines Plasmaverfahrens ist eine neuartige Methode, welche es ermöglicht, dünne Filme mit konstanter Schichtdicke im nm-Bereich sowie homogener oder alternierender Verteilung von Matrixpolymer und Partikeln auf großen Flächen und unter inerten Bedingungen herzustellen.

Diese basiert auf dem Prinzip der plasmaunterstützten Abscheidung von dünnen Schichten. Der Nachteil von simultanen Verfahren ist die komplizierte Prozessführung sowie die schlechte Regelungsmöglichkeit. So wird z. B. bei reaktiven Sputterprozessen die Oberfläche des Metalltargets während der Abscheidung mit einer Plasmapolymerschicht belegt. Es ist daher schwierig Komposite mit einer konstanten und reproduzierbaren Zusammensetzung zu erhalten [15]. Die an sich schon komplizierten Reaktionsmechanismen der Plasmapolymersation werden durch zusätzliche Wechselwirkungen mit den Metallatomen bzw. -clustern noch schwieriger nachvollziehbar. Um eine hohe Flexibilität in der Auswahl der Materialien für die Partikel und deren Matrix zu gewährleisten, ist es besser, zwei unterschiedliche Prozesse in einer Anlage zu kombinieren.

Nach bisherigem Kenntnisstand wurde noch keine Anlage beschrieben, welche es ermöglicht mit einer „face to face“ - Anordnung von einem Hochfrequenz-Plasmareaktor und einer speziellen Hohlkathoden-Plasmaquelle Polymerkomposite mit alternierender oder homogener Verteilung der Nanopartikel in der Matrix abzuscheiden. Durch die Kombination mit einem rotierenden Probenhalter zwischen den Plasmaquellen ist eine räumliche Trennung der Plasmaquellen und somit eine effektive und reproduzierbare Prozessführung garantiert.

1.2 Plasmaabscheidung von Polymerkompositen – Stand der Technik

Viele Anwendungen, insbesondere in der Optik und Mikroelektronik, erfordern die Herstellung von hochreinen Präzisionsschichten im nm-Bereich. Dabei ist die Plasma-Dünnschichttechnik eine effiziente Methode, um große Flächen (z. B. Fenster, Folien) bzw. komplexe Bauteile (z. B. Werkzeuge, elektronische Bauelemente) mit homogenen Komposit-Schichten geringer Dicke zu beschichten. Dabei werden in der Plasmatechnik chemische (engl. plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) oder physikalische (engl. physical vapour deposition, PVD bzw. Sputtern) Abscheidungsprozesse unterschieden. Je nachdem, ob man die Abscheidung von Polymermatrix und Partikel räumlich bzw. methodisch trennt oder nicht, sind verschiedene Verfahren möglich (Abbildung 1).

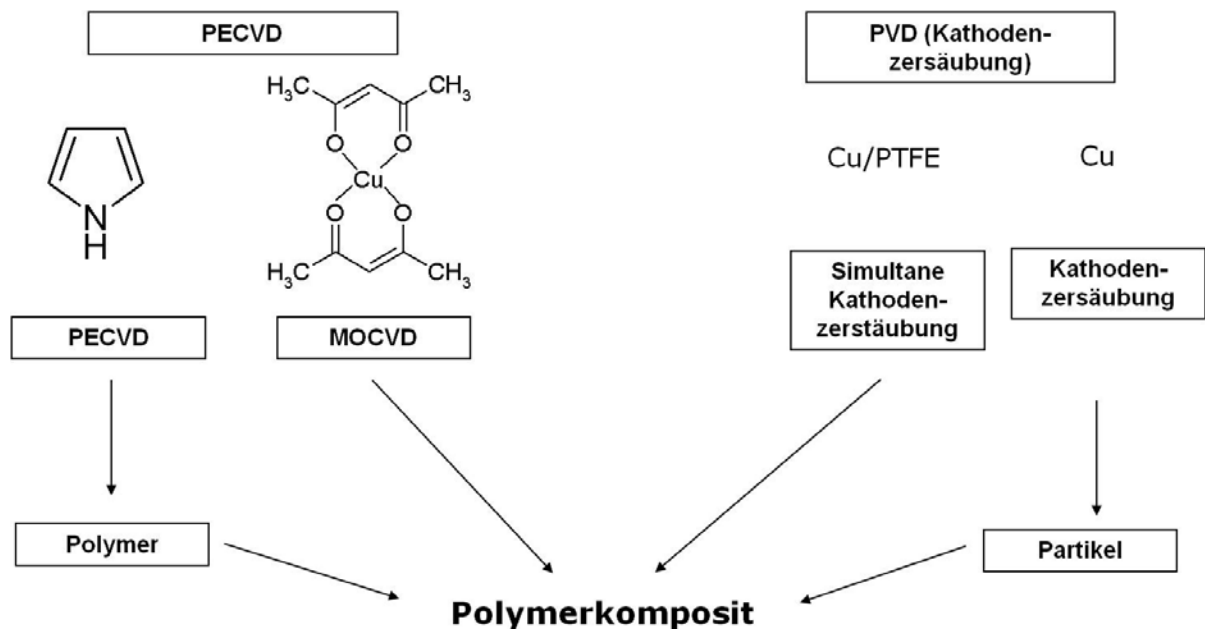


Abbildung 1: Methoden zur Plasmaabscheidung von Polymerkompositen

Zur simultanen Abscheidung von Nanopartikeln und Matrix aus einem Plasmaraum werden reaktive Sputterprozesse, welche eine Kombination aus PECVD und PVD-Verfahren darstellen, oder MOCVD-Verfahren (engl.: metall organic plasma enhanced chemical vapour deposition) mit metallorganischen Präkursoren eingesetzt. Weit verbreitet sind reaktive Sputterprozesse, bei denen herkömmliche Sputterquellen mit Metalltargets verwendet werden. Den inerten Arbeitsgasen werden dabei entsprechende Präkursoren zugemischt, welche im Plasmaraum aktiviert werden und sich zusammen mit dem zerstäubten Metaldampf auf dem Substrat abscheiden. Schon in den siebziger Jahren wurden erste Versuche unternommen, mit diesem Verfahren Metallpartikel in Plasmapolymere einzulagern. Dabei wurden fluorhaltige Präkursoren für reaktives Sputtern

von Metalltargets aufgrund ihrer hohen Sputterraten bevorzugt [16]. Der Nachteil reaktiven Sputterprozesse ist die wechselseitige Beeinflussung der Plasmazustände. So konnte gezeigt werden, dass der Metallgehalt von $\text{Cu/SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten (Präkursor: Hexamethyldisiloxan, HMDSO) mit zunehmender Flussrate des Präkursors sinkt. Verantwortlich hierfür ist die zunehmende Kontamination der Targetoberfläche, infolgedessen sinkt die Sputterausbeute an Kupferatomen [15]. Geringere Bedeutung haben MOPECVD-Verfahren, da hier die Auswahl an verdampfenden Ausgangsstoffen stark limitiert ist. Neben Metallcarbonylen und -alkylen sind Phthalocyanide für kupferhaltige Schichten vereinzelt eingesetzt worden. Die abgeschiedenen Schichten zeigen aufgrund der reversiblen Oxidationsprozesse des Kupfers besonders als Komposit mit Plasmapolymere eine ausgeprägte Sensitivität gegenüber oxidierenden Gasen wie NO_2 [17].

Durch die räumliche Trennung der jeweiligen Plasmaräume können die Prozesse individuell gesteuert werden und sie beeinflussen sich nicht gegenseitig. Dafür können identische (Co-sputtern) bzw. verschiedene (PECVD und PVD) Verfahren kombiniert werden.

Das Magnetron-Sputtern von Polymeren ermöglicht nur sehr geringe Abscheideraten (10...25 nm/min für Polytetrafluorethylen) und kann aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der Targets nur mit hochfrequenten Plasmen betrieben werden [18]. Bei Polymeren mit niedrigeren Schmelzpunkten (z.B. Polyethylen, Polypropylen) werden deutlich höhere Abscheideraten infolge von partiellem Verdampfen der Targets bei einer zugeführten Leistung ab 200 W erzielt. Gleichzeitig nähert sich die chemische Struktur und Zusammensetzung des Filmes der des Targets an [19]. Messungen mit Röntgenspektroskopie (engl. EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy) zeigen, dass die Füllgrade von Ag/PTFE-Filmen ($P = 0,2 \dots 0,6$) durch die Variation der DC-Leistung des Magnetrons reproduzierbar eingestellt werden können [18]. Neben der Leitfähigkeit werden in diesem Fall auch die Plasmonenresonanzeffekte durch den Gehalt der Silberpartikel beeinflusst. Durch die Anregung mit sichtbarem Licht werden an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum Photonen eingekoppelt. Dies geschieht besonders intensiv, wenn sich die Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung und der Dichtefluktuationsfrequenzen von Oberflächenelektronen der Metallpartikel in Resonanz befinden. Für Edelmetalle wie Silber und Gold liegt das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich, was zu den ausgeprägten Farberscheinungen ihrer Polymerkomposite führt. Vergleicht man Füllgrade unterhalb und oberhalb der Perkolationsschwelle von simultan gesputterten Silber/PTFE-Kompositen, zeigt sich eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von 405 nm auf 500 nm. Die Perkolationsschwelle für die fünf bis zehn Nanometer großen Partikel liegt bei $P_c = 0,35$

[20]. Besonders die Kombination von Metallverdampfung und Plasmapolymerisation ist für Silber/Polymer-Komposite gut erforscht [21...29]. Neben den beiden Elektroden zur Erzeugung des Plasmas enthält der Reaktor ein Wolframschiffchen zur Verdampfung des Metalls. Dieses wird mit hohen Strömen ($I = 40 \dots 100 \text{ A}$) geheizt. Aufgrund der gegenüber Sputterverfahren stark erhöhten Abscheiderate des Metalls ist ein Polymerkomposit mit einer homogenen lateralen Verteilung der Partikel unterhalb der Perkolationsschwelle bei der gegebenen Reaktoranordnung nur schwer realisierbar. Folglich ist dieses Verfahren nur für die Abscheidung von Multi- bzw. Gradientenschichten geeignet [30].

1.3 Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Plasmaabscheidung von Polymer-Metall-Nanokompositen als dünne, sensitive Schichten.

Dafür soll eine Vakuumbeschichtungsanlage ausgelegt und gebaut werden, in der zwei unterschiedliche Beschichtungsprozesse, die verschiedenen Anforderungen an den Druck und Gasfluss stellen, simultan betrieben werden können. Die für den Proben transport und der Fixierung der Plasmaquellen benötigten Vorrichtungen müssen geplant und konstruiert werden. Dabei ist die Anordnung so zu wählen, dass sowohl Multischichten als auch homogene Filme des Komposit hergestellt werden können.

In einer speziellen Hohlkathoden-Plasmaquelle (Gasflusssputterquelle, GFS) sollen Nanopartikel aus Silber zerstäubt und durch einen Gasstrom zum Substrat transportiert werden. Hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften der Polymerkomposite ist eine definierte Größenverteilung der eingelagerten Silberpartikel unerlässlich. Da die verwendete Gasflusssputterquelle erstmalig dafür eingesetzt wird, müssen ihre Betriebszustände grundlegend charakterisiert werden. Um die Einflüsse von Gasfluss, elektrischer Leistung und Arbeitsdruck auf die Beschichtungsrate und die Größenverteilung der Partikel umfassend zu beschreiben, eignen sich statistische Methoden der Versuchsplanung. Gleichzeitig soll auch der Zusammenhang zwischen dem Plasmazustand und dem Wachstum der Partikel untersucht werden. Dazu ist es erforderlich, die Eigenschaften der Gasentladung mittels optischer Emissionsspektroskopie zu charakterisieren.

Für die Plasmapolymersation der Matrix, in der die Nanopartikel eingelagert werden, sollen flüssige Monomere verwendet werden, welche bei den Betriebszuständen einen hohen Dampfdruck haben und eine oder mehrere endständige Vinylgruppen in ihrer Struktur aufweisen, um eine radikalische Polymerisation im Plasma bzw. auf dem Substrat zu initiieren. Außerdem sollen sie eine unterschiedliche aliphatische oder aromatische chemische Struktur besitzen bzw. Heteroatome im Molekül gebunden sein, um den Einfluss auf die sensorischen Eigenschaften der abgeschiedenen leitfähigen Komposite zu untersuchen. Als Monomere werden daher Methylmethacrylat (MMA), 2-Methylbuta-1,3-dien (Isopren) und Vinylbenzen (Styrol) ausgewählt. Sie sind zudem einfach zugänglich und umfangreich charakterisiert, da sie großtechnisch zu Synthese von Polymeren verwendet werden. Analog zur GFS soll auch hier untersucht werden, wie sich die Variation der Prozessparameter des Plasmareaktors (60MHz-Linearquelle) auf die Entladungsbedingungen und somit auf die chemische Struktur, die mechanischen Eigenschaften und das Quellungsverhalten der Plasmapolymers-Schichten auswirken.

In Bezug auf eine mögliche Anwendung der Polymerkomposite als antibakterielle Schichten bzw. chemische oder mechanische Sensoren soll ein erster Blick auf die Wechselwirkung der Schichten mit Bakterien, organischen Lösungsmitteln und Krafteinflüssen erarbeitet werden. Dafür ist es wichtig, die Perkolationsschwelle zu messen und die Stabilität der Sensoren gegenüber Umwelteinflüsse zu untersuchen.

Aufbauend auf der Zielstellung gliedert sich die Dissertation in folgende Teilbereiche:

- Einführung in die theoretischen Hintergründe der verwendeten Abscheideverfahren
- Konstruktion und Aufbau der Labor – Beschichtungsanlage (LB) Nano
- Charakterisierung der beiden Plasmaquellen hinsichtlich der Auswirkung auf die Größenverteilung der Silber-Nanopartikel bzw. der Eigenschaften der Plasmapolymer-Schichten
- Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Polymerkomposite und ihr sensorisches Verhalten gegenüber Lösungsmitteln, mechanischen Kräften sowie die antibakteriellen Eigenschaften

2 Theoretische Vorbetrachtungen

Für die Charakterisierung der plasmaaktivierten Abscheideprozesse in dieser Arbeit sind grundlegende Kenntnisse über die physikalischen Eigenschaften von Plasmen sowie der wichtigsten Kenngrößen notwendig. Besonders die Energieübertragung durch geladene Teilchen ist ein elementarer Vorgang, anhand dessen der Einfluss der Abscheidparameter auf die Entladungszustände im Plasma und somit auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten untersucht werden kann. Anhand der normalen Glimmentladung können die Elementarprozesse in den verschiedenen Bereichen zwischen der Anode und der Kathode beschrieben werden. Diese Beschreibung lässt sich mit Einschränkungen auf andere Entladungsformen und Quellengeometrien übertragen. Im Abschnitt Stoffumwandlungen im Plasma werden die Formen der Energieübertragung in der Gasphase bzw. auf der Schichtoberfläche erläutert. Des Weiteren sind die hier beschriebenen Abscheidprozesse Kathodenzerstäubung in einer Hohlkathode bzw. Plasmapolymersation in einer Hochfrequenz-Plasmaquelle die Methoden der Wahl dieser Arbeit. Mit diesen Verfahren sollen Polymerkomposite hergestellt werden. Der Kenntnisstand über Perkulationsverhalten und Leitfähigkeitsmechanismen bildet die Grundlagen für die spätere Optimierung der abgeschiedenen Filme.

2.1 Physikalische Eigenschaften des Plasmas und wichtige Kenngrößen

Im folgenden Abschnitt wird der Plasmazustand definiert und die typischen Eigenschaften erläutert. Die Kenngrößen der Energie der Teilchen im Plasma und deren Energieverteilung sind die Basis für die spätere Auswertung der Entladungsbedingungen.

Das Plasma ist ein Zustand der Materie, in dem geladene Teilchen in solchen hohen Konzentrationen vorkommen, dass sie wesentlich die physikalischen Eigenschaften eines Gases bestimmen, insbesondere:

- Leitfähigkeit
- Diamagnetismus
- Emission von elektromagnetischer Strahlung
- chemische Reaktionen im Volumen und an Oberflächen

Es wird auch als der „4. Aggregatzustand“ bezeichnet, da es sich in diesem Sinn von einem Gas aus neutralen Teilchen deutlich unterscheidet [31]. So befindet sich zum Beispiel 98 % aller bekannter Materie im Kosmos im Plasmazustand. Ein makroskopisches Phänomen des Plasmas ist die Emission von Strahlung über nahezu den gesamten Spektralbereich. Besonders intensiv im UV- ($\lambda = 20 \dots 400 \text{ nm}$) und sichtbaren Bereich ($\lambda = 400 \dots 770 \text{ nm}$), welches auf die angeregten Zustände der Atome oder Moleküle zurückzuführen ist bzw. zusätzlich Infrarotstrahlung durch Rotations- und Schwingungszustände von Molekülen. Das Spektrum zeigt außerdem Kontinuumstrahlung, welche aus Bremsstrahlungs- und Rekombinationskontinuum von Energieübergängen mit Elektronenbeteiligung besteht. Um ein Plasma zu erzeugen, muss das Gas ionisiert werden. Die dafür benötigte Ionisierungsenergie kann in Form von Wärme, Strahlung oder elektrischen bzw. magnetischen Feldern eingebracht werden. Die kinetische Energie E_{kin} der Teilchen wird im Falle eines vollständigen thermodynamischen Gleichgewichtes häufig als Temperatur T_x (T_e – Elektronentemperatur; T_I – Ionentemperatur; T_N – Neutralgastemperatur) bezeichnet und in Elektronenvolt (eV), gemäß der Äquivalenz (Gleichung 1) angegeben.

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_x \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T_x \text{ (mit } x = e, I, N) \quad \text{Gleichung 1}$$

m_x - Masse des Teilchens

v - mittlere Geschwindigkeit des Teilchens

k - Boltzmannkonstante

In diesem idealen Zustand besitzen alle Teilchen eine MAXWELL²sche Verteilungsfunktion F der Geschwindigkeiten v mit einheitlicher kinetischer Energie ($T_N = T_I = T_e$) (Gleichung 2).

$$F(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} v^2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \quad \text{Gleichung 2}$$

Die Besetzung der angeregten Zustände n_{ij} der ionisierten Teilchen n_i gehorcht der BOLTZMANN³-Verteilung mit der Anregungsenergie E_{ij} und dem statistischem Gewicht g (Gleichung 3).

$$\frac{n_{ij}}{n_i} = \frac{g_{ij}}{g_{io}} \exp \left(-\frac{E_{ij}}{kT} \right) \quad \text{Gleichung 3}$$

Außerdem gilt das chemische Gleichgewicht und SAHA⁴-EGGERT⁵-Gleichung (Gleichung 4) für das Gleichgewicht zwischen Ionisations- und Rekombinationsprozessen von einfach ionisierten Teilchen mit dem Ionisierungsgrad x bei dem Gasdruck p .

$$\frac{x^2}{1-x^2} = 2 \left(\frac{2\pi m_e}{h^3} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_1 E_0^{5/2}}{p g_0} \left(\frac{kT}{E_0} \right)^{\frac{5}{2}} \exp \left(-\frac{E_0}{kT} \right) \quad \text{Gleichung 4}$$

m_e – Elektronenmasse

E_0 - Ionisierungsenergie

h - PLANCK'sches Wirkungsquantum

Reale Plasmen befinden sich nicht im idealen Zustand. Die Verteilungsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen können teilweise trotzdem angewandt werden, wenn sich die Abweichungen in engen Grenzen bewegen und auf bestimmte Prozesse beschränkt sind. So zeigen thermische Plasmen eine nahezu ideale Energieverteilung zwischen Elektronen, Ionen und Neutralgasteilchen ($T_N \approx T_I \approx T_e$). Die bekanntesten thermischen Plasmen sind die Sonnencorona und Blitze. Die hohen Gastemperaturen werden technisch genutzt, um Metalle im Lichtbogen zu schmelzen bzw. zu verschweißen. In nichtthermischen Plasmen dagegen ist die Elektronentemperatur höher als die des Neutralgases. Sie werden überwiegend elektrisch durch Gasentladung (Glimmentladung) erzeugt. Dabei werden die

² James Clerk Maxwell (1831–1879), schottischer Physiker

³ Ludwig Boltzmann (1844-1906), österreichischer Physiker und Philosoph

⁴ Meghnad Saha (1893-1956), indischer Physiker

⁵ John Emil Max Eggert (1891-1973), deutscher Physikochemiker

Teilchen mit der Ladung q und der Masse m im elektrischen Feld E beschleunigt (Gleichung 5) und ionisieren die Atome bzw. Moleküle des Gases lawinenartig.

$$a = \frac{q}{m_e} E \quad \text{Gleichung 5}$$

Durch die geringere Masse der Elektronen m_e im Vergleich zu Ionen, Atomen bzw. Molekülen werden diese stärker beschleunigt. Ein Temperatúrausgleich ist aufgrund der hohen freien Weglänge λ_w der einzelnen Teilchen im Niederdruckbereich ($p < 10^4$ Pa) unterdrückt (Gleichung 6). Dadurch entsteht ein thermodynamisches Ungleichgewicht.

$$\lambda_w = \frac{1}{Q_m} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad \text{Gleichung 6}$$

Die freie Weglänge λ_w beschreibt die Flugstrecke eines Teilchens zwischen zwei Kollisionen, welche zur Anregung, Ionisation oder elastischen Kollision führen. Kleine Weglängen führen zu hohen Stoßwahrscheinlichkeiten Q_m . Beide Größen sind abhängig von der Temperatur T und dem Streuquerschnitt σ . Die großen Unterschiede der kinetischen Energien ($T_N \ll T_e$) sowie der Elektronen- bzw. Molekülmassen ($m_e \ll m_N$) führen dazu, dass der Energieverlust α der Elektronen infolge von Teilchenkollisionen sehr klein ist (Gleichung 7).

$$\alpha = \frac{8 m_e}{3 m_N} \left(1 - \frac{T_N}{T_e} \right) \quad \text{Gleichung 7}$$

Im Gegensatz zu den Elektronen verlieren die Ionen bei Stoßprozessen wesentlich mehr kinetische Energie. Deshalb kann man festhalten, dass sich ihre Temperatur T_I nur unwesentlich von der des Inertgases (T_N) unterscheidet ($T_I \approx T_N$). Dadurch wird der Ungleichgewichtszustand zusätzlich verstärkt.

Das Plasmapotential Φ beschreibt das elektrische Potential der einzelnen Teilchen im Plasma. Infolge der hohen kinetischen Energie der Elektronen fluktuiert die Elektronendichte N_e und somit das Plasmapotential über den Weg x (Gleichung 8).

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = 4\pi q \Delta N_e \quad \text{Gleichung 8}$$

Um die elektrische Neutralität zu erhalten, müssen diese thermischen Bewegungen durch Raumladungseffekte neutralisiert werden (Gleichung 9).

$$\frac{1}{2}kT_e \leq |q\Phi| = 2\pi q^2 D^2 \Delta N_e \quad \text{Gleichung 9}$$

Die maximale Distanz D , über die eine Raumladung abgeschirmt werden kann, wird als Debye-Länge λ_D bezeichnet (Gleichung 10)⁶.

$$D \geq \lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi q^2 N_e}} \quad \text{Gleichung 10}$$

Zusammenfassend erfüllt ein Niederdruckplasma (Glimmentladung) folgende Kriterien:

1. frei bewegliche Ladungsträger
2. Elektronentemperatur wesentlich höher als die Neutralgastemperatur
3. Wechselwirkungen zwischen den Teilchen aufgrund von Raumladungen
4. ausreichend abgeschirmte Raumladungen

⁶ Der ideale Plasma-Zustand wird erreicht, wenn $\lambda_d > 1/N_e^{1/3}$
 $\sim 12 \sim$

2.2 Elektrische Erzeugung von Plasmen – Die Glimmentladung

Im folgenden Abschnitt werden die elektrisch angeregten Plasmen anhand der Glimmentladung beschrieben. Sie ist in der technischen Anwendung als Beschichtungsprozess am weitesten verbreitet. Die Zufuhr der Energie erfolgt dabei im DC-Betrieb kapazitiv über Elektroden. Des Weiteren kann die Anregung des Gases durch elektrodenlose oder induktiv gekoppelte Wechselstromentladung erfolgen. Dabei werden die Plasmen nach der Anregungsfrequenz in LF- (≤ 50 kHz), HF- (1...100 MHz) und Mikrowellenplasmen (2,45 GHz) eingeteilt.

Ein kapazitiv erzeugtes Plasma wird durch das Anlegen des elektrischen Feldes an ein mit Gas gefülltes Volumen (meistens Edelgase) gezündet bis nach wenigen Mikrosekunden einen stationären Zustand erreicht ist. Dieser ist durch ein Gleichgewicht von Ladungsträgererzeugung durch Stoßreaktionen und Ladungsträgervernichtung infolge von Rekombinationsprozessen in der Plasmaphase und an den Reaktorwänden gekennzeichnet. Die Ladungsträgererzeugung läuft als „Ionisierungslawine“ ab. Im elektrischen Feld beschleunigte Elektronen und Ionen übertragen ihre kinetische Energie durch Stöße auf die Atome und Moleküle des Edelgases. Dabei sind besonders die unelastischen Stöße interessant, da hier Ionisation oder Anregung stattfindet.

Die klassische Beschreibung einer Niederdruckentladung geht von einem stationären elektrischen Feld zwischen zwei parallelen Elektroden aus. In diesem Raum werden die natürlichen freien Ladungsträger im Gas zu ihrer jeweiligen Gegenelektrode hin beschleunigt. Erhöht man die Spannung, finden Elektronenstoßionisationen im Volumen (α -Prozesse) statt. Dadurch werden neue Ladungsträger (Ionen, Elektronen) gebildet. Wenn die Geschwindigkeit der α -Prozesse die der Rekombination übersteigt, spricht man von einer selbstständigen Entladung. Bei geringen Strömen ($I = 10^{-3} \dots 10^{-6}$ A) werden zunächst keine Raumladungsunterschiede im Volumen ausgebildet und man kann keine Leuchterscheinungen beobachten (Dunkelraumentladung). Erst nach Überschreiten einer Aktivierungsbarriere (Zündspannung U_z , Gleichung 11), welche abhängig von Druck p und Elektrodenabstand D_E ist, gelangt man durch weitere Spannungserhöhung in den Bereich der normalen Glimmentladung.

$$U_z = f(p, D_E)$$

Gleichung 11

Die Spannung bleibt konstant. Damit die Entladung aufrecht erhalten werden kann, müssen Sekundärelektroden aus der Kathode durch Ionenbeschuss emittiert werden. Dieser Prozess ist vom Kathodenmaterial abhängig und wird durch die Sekundärelektronenausbeute y quantifiziert.

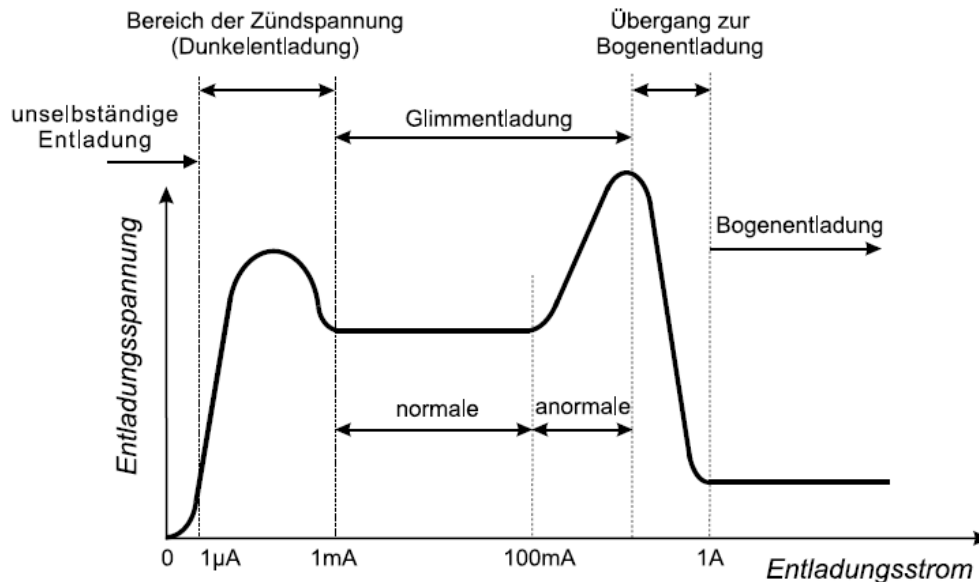


Abbildung 2: Strom-Spannungs-Charakteristik einer Niederdruck-Entladung

Infolge der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Elektronen und Ionen im elektrischen Feld bilden sich positive Raumladungen vor der Kathode aus. Dadurch werden die emittierten Elektronen zusätzlich beschleunigt, was eine Spannungserniedrigung (Brennspannung < Zündspannung) zur Folge hat. Sobald die zur Ladungsträgeremission genutzte Fläche der Elektrodenfläche entspricht, erhöht sich die Spannung mit steigender Stromstärke. Die Glimmentladung geht in den anormalen Bereich über. Durch den erhöhten Beschuss infolge der hohen Stromdichten werden zusätzliche Ladungsträger infolge von Glühemission bzw. Verdampfung des Kathodenmaterials erzeugt. Es entsteht eine Bogenentladung mit hohen Strömen ($I \gg 1$ A) und hohen Gastemperaturen. Durch die auftretende Glühemission an den aufgeheizten Elektroden wird der Prozess weiter verstärkt. Die normale DC-Glimmentladung ist durch einen räumlichen Aufbau von dunklen und glimmenden Bereichen mit unterschiedlichen Raumladungsdichten, elektrischen Feldstärken und elektrischen Potentialen zwischen den Elektroden charakterisiert. Die durch Ionenbeschuss freigesetzten Sekundärelektronen werden im elektrischen Feld in Richtung Anode beschleunigt. Um die 1. Ionisierungsenergie zu erreichen, müssen sie die sogenannte

Dunkelraumlänge zurücklegen. Somit ist der kathodennahe Bereich dunkel und durch eine negative Raumladung gekennzeichnet (ASTON⁷scher Dunkelraum).

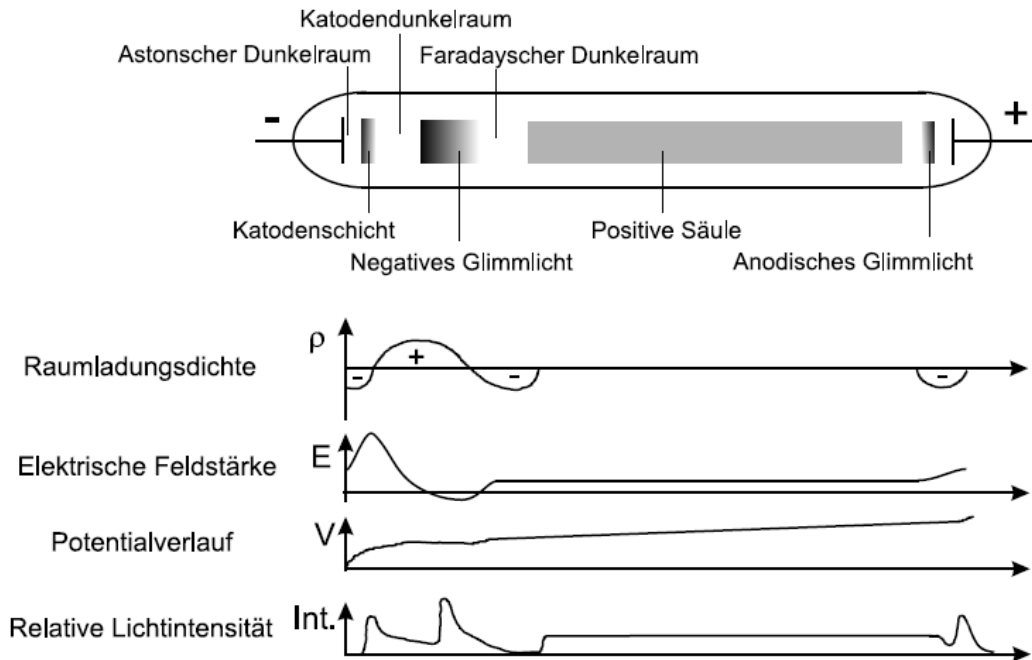


Abbildung 3: Entladungszonen einer DC-Glimmentladung [32].

Infolge des Potentialunterschiedes im Kathodenfall werden die Elektronen weiter beschleunigt bis deren Energie zur Anregung von Gasatomen ausreicht. Es kommt zur Emission von Photonen in der Kathodenschicht. Aufgrund der weiteren Beschleunigung der Elektronen nimmt zuerst die Intensität der Leuchterscheinung in Richtung Anode zu. Wird das Maximum des Anregungsquerschnittes überschritten, nimmt die Intensität der Leuchterscheinung wieder ab (Abbildung 4). Im weiteren Verlauf sinkt die elektrische Feldstärke und die positive Raumladungsdichte nimmt zu, was auf die Bildung von positiven Ionen zurückzuführen ist. Die kinetische Energie der Elektronen hat das Maximum des Ionisierungsquerschnitts überschritten. Die so erzeugten Ionen werden zur Kathode hin beschleunigt und lösen beim Auftreffen wiederum Elektronen aus. Im kathodennahen Bereich des Kathodendunkelraums können die bei der Ionisierung erzeugten Elektronen beschleunigt werden und damit selbst ionisieren. In den kathodenfernen Gebieten reicht jedoch die Energie der Elektronen nicht mehr zum Überschreiten der Ionisierungsschwelle aus.

⁷ Francis Wiliam Aston (1877-1945), englischer Chemiker und Physiker, Nobelpreis Chemie 1922

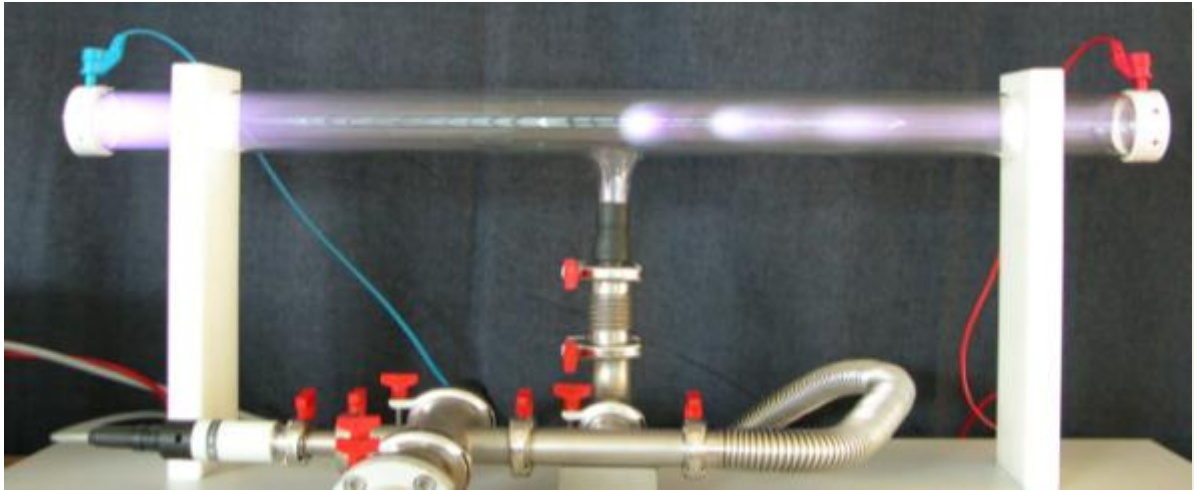


Abbildung 4: stationäre Glimmentladung in einer Geißler-Röhre.

Die mittlere kinetische Energie der Elektronen nähert sich damit wieder dem Maximum des Anregungsquerschnittes. Ein sogenanntes negatives Glimmlicht wird gebildet. Es ist raumladungsfrei und es strömen Ionen und langsame Elektronen in dieses Gebiet mit niedriger Feldstärke. Die Leuchterscheinung entsteht aus Strahlungsrekombination bzw. -desaktivierung der Atome (Abbildung 4). Die Elektronen werden erneut infolge der positiven Raumladung abgebremst und das Leuchten geht in den FARADAY⁸schen Dunkelraum über. Im Raum zwischen dem FARADAYschen Dunkelraum und dem Anodenbereich befindet sich die positive Säule. In axialer Richtung ist die positive Säule ein homogenes Gebilde, was sich in der Konstanz der Feldstärke und der Intensität der Leuchterscheinung zeigt. Aus der Homogenität dieser Größen kann geschlossen werden, dass die Elektronen- und Ionenstromdichten an jeder Stelle der Säule gleich sind. Da jedoch viele Ladungsträger an den Gefäßwänden rekombinieren, ist eine ständige Neubildung von Ladungsträgern in der positiven Säule notwendig. Dadurch bildet sich zur Aufrechterhaltung des Stromes eine geringe Potentialdifferenz aus. Im Bereich der Anode wird der Strom der Ladungsträger von der Glimmentladung zum äußeren Stromkreis geführt. Existiert eine positive Säule, so baut sich eine geringe negative Raumladung vor der Anode auf. Durch die Potentialdifferenz zwischen der positiven Säule und der Anode entsteht ein Anodenfall, in dem die Elektronen beschleunigt und Ionen erzeugt werden können. Die Ionen treten in die positive Säule ein. Im Allgemeinen entspricht die Potentialdifferenz etwa dem Ionisierungspotential des Gases [2].

⁸ Michael Faraday (1791-1867), englischer Physiker

2.3 Stoffumwandlung im Plasma – Abscheideprozesse

Die Elementarprozesse spielen eine wichtige Rolle bei der Energieübertragung auf die abzuscheidenden Stoffe im Plasma. Sie zeigen wie vielfältig die Reaktionsmechanismen parallel ablaufen und werden wie folgt unterteilt [33, 34]:

Elektronenstoßionisation	$A + e^- \rightarrow A^+ + e^- + e^{*-}$
Elektronische Anregung	$A + e^- \rightarrow A^* + e^{*-}$
Penning-Ionisation	$A^* + B \rightarrow A + B^+$
Strahlungsdesaktivierung	$A^* \rightarrow A + h\nu$
Dreierstoß-Rekombination	$A + B + e^- \rightarrow A + B^*$
Strahlungsrekombination	$A + e^- \rightarrow A + h\nu$
Absorption	$A + h\nu \rightarrow A^*$
Ladungstransfer	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
Ionen-Molekülreaktion	$A^+ + B \rightarrow [AB]^+$
Hornbeck-Molnar-Prozess	$A^* + B \rightarrow [AB]^+ + e^-$
Rekombination mit interner	$[ABC]^+ + e^- \rightarrow [ABC]^*$
Schwingungsanregung	
Dissoziative Rekombination	$[AB]^+ + e^- \rightarrow A + B^*$
Ionen-Rekombination	$A^+ + B^- \rightarrow [AB] + C^*$ oder $A + B + C^*$
Bindungsbruch	$AB + e^- \rightarrow A^\cdot + B^\cdot$ oder $AB + h\nu \rightarrow A^\cdot + B^\cdot$
Radikal-Rekombination	$A^\cdot + B^\cdot \rightarrow AB$
Negative Ionisierung	$A + e^- \rightarrow A^- (+h\nu)$

Infolge der Wechselwirkungen von Photonen, Elektronen und Ionen im Volumen bzw. an Oberflächen werden Moleküle und Atome im Plasma für weitere chemische Reaktionen aktiviert. Da Moleküle mehrere Energiezustände in Form von Rotations- und Schwingungsniveaus besetzen, bestehen zwischen ihnen und den Elektronen mit hoher Wahrscheinlichkeit stärkere Wechselwirkungen als mit Atomen [33]. Bei kinetischen Elektronenenergien im Bereich der Bindungsenergie (1...10 eV) sind Dissoziation und Bindungsbruch wahrscheinliche Ereignisse. Bei Stößen von Ionen mit ungeladenen Teilchen treten neben Ladungstransfers auch eine Abnahme der Ionenenergien auf. Sind Reaktivgase, wie Halogene oder Sauerstoff, vorhanden, können auch negative Ionen gebildet werden.

Durch diese Fülle an möglichen Stoßprozessen auf atomarer und molekularer Ebene sind im Plasma eine Vielzahl von reaktiven Spezies (Elektronen, Ionen, Radikale, Photonen) vorhanden. Dies erlaubt einerseits, chemische Reaktionen zwischen den vorhandenen Spezies im Plasma bzw. auf Oberflächen oder elektronische Wechselwirkungen mit den Reaktorwänden oder eingebrachter Substrate. Grundsätzlich kann dadurch Schichtaufbau, Abtrag oder chemische Umsetzung im Gasvolumen, in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen, geschehen.

2.4 Dünnschichttechnik

Als Dünnschichten werden kristalline oder amorphe Filme bezeichnet, deren Dicke im Bereich von $10^{-9} \dots 10^{-6}$ m liegt. Ihre immer größer werdende technische Bedeutung hat zwei Gründe: Zum Einen sinkt die Dimension vieler optischer, elektronischer und mechanischer Bauteile, wie zum Beispiel in der Mikroelektronik („MOORE’s⁹ Law“). Dies erfordert homogene Beschichtungen mit geringer Filmdicke und speziellen Eigenschaften. Zum Anderen ermöglicht die Dünnschichttechnologie die Oberflächen zu modifizieren ohne die Volumeneigenschaften des Materials zu verändern. Dies ermöglicht den Einsatz von preiswerten Werkstoffen zur Erzeugung von Produkten hoher Qualität. Als Beispiel seien die harten und abriebfesten Titannitrit-Schichten auf Werkzeuge bzw. mechanisch stark beanspruchten Maschinenteilen [35] oder Chrom-Siliziumkarbid-Schichten als thermische Barrierschichten auf Gasturbinenschaufeln [36, 37] genannt. Weitere Verwendung finden Dünnschichten in der Mikroelektronik, Datenspeicherung (DVD, CD), Verpackungsindustrie (Dampfsperren auf Polymerfolien), Optik (Brillengläser, Fenster) sowie dekorativen Beschichtungen (Spiegel). Je nach Anforderung an das spätere Endprodukt hat sich eine Vielzahl von Beschichtungsverfahren etabliert. Diese können danach eingeteilt werden, in welcher Form das Schichtmaterial auf das Substrat gelangt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Einteilung der Beschichtungsverfahren [38]

Schichtmaterial in Form von:	Verfahrensgruppen
Atomen, Molekülen, Ionen oder Clustern	PVD- und CVD-Prozesse, elektrochemische und chemische Abscheidung
Flüssige oder feste Partikel mit mehr als 10 µm Durchmesser	Thermische Spritzverfahren , Auftragschweißen
Kompaktes Material (Flüssig oder fest)	Plattieren, Abscheidung aus metallischer Schmelze
Lösung oder Dispersion	Abscheidung von organischen Polymeren

In dieser Arbeit werden die ersten beiden Verfahrensgruppen aus Tabelle 1 in einer Laboranlage miteinander kombiniert. Die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (engl.: physikalical vapour deposition, PVD) wird in die Prozesse Bedampfen, Sputtern (Kathodenzerstäubung) und Ionenplattieren unterteilt. Die Cluster bzw. Atome, welche auf unterschiedliche Weise (Tabelle 2) in die Gasphase überführt werden, kondensieren auf dem

⁹ Gordon Moore (1929), Mitbegründer der INTEL Corporation

Substrat und bilden eine einheitliche Schicht. Mit den genannten Prozessen können durch das Einleiten von Reaktivgasen verschiedene Metallverbindungen abgeschieden werden.

Tabelle 2: Übersicht der PVD-Verfahren

Verfahren	Erzeugung des Metaldampfes
Widerstandsverdampfer	Thermisches Verdampfen
Elektronenstrahlverdampfer (engl.: electron beam evaporation, EBE)	Thermisches Verdampfen
Laserabscheidung (engl.: pulsed laser deposition, PLD)	Thermisches Verdampfen (Ablation, Sublimation)
Molekularstrahlepitaxie (engl.: molecular beam epitaxy, MBE)	Thermisches Verdampfen
Magnetronspattern (MS)	Kathodenzerstäubung mit Magnetfeldunterstützung
Hohlkathodensputtern (HS)	Kathodenzerstäubung
Ionenstrahlsputtern (engl.: ion beam sputter deposition, IBSD)	Zerstäubung durch Beschuss mit energiereichen Teilchen
Bogenentladung-Ionenplattierung (engl.: arc Ion Plating, AIP)	Verdampfen im Lichtbogen
High Power Puls MS (HPPMS)	Kathodenzerstäubung
Niedervoltbogenentladung (NVB)	Verdampfen

Während sich das Bedampfen (z. B. Polymerfolien mit Aluminium als Verpackungsmaterial) durch hohe Beschichtungsraten auszeichnet, können mit der Kathodenzerstäubung sehr definierte und saubere Schichten, z. B. für die Beschichtung von optoelektronische Komponenten mit Indium-Zinnoxid ($\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, ITO) abgeschieden werden [39,40]. Durch die Bombardierung der Oberfläche mit Ionen werden einzelne Atome oder Cluster aus der Oberfläche des Targets durch Impulsübertragung herausgeschlagen. Die nötige kinetische Energie der Ionen wird durch die Beschleunigung in der Randzone zwischen Plasma und den negativ geladenen Elektroden (Targets) erreicht. Um die Dichte der Schicht zu erhöhen, kann auf das Substrat ein sogenanntes Bias-Potential gelegt werden. Durch diese künstliche negative Aufladung der Substrat- bzw. Schichtoberfläche werden die Ionen und zerstäubte Partikel aus dem Plasma in Richtung des Substrates beschleunigt. Dieses Verfahren wird als Ionenplattieren bezeichnet und für die Härtung von Werkzeugen mit Titannitrit verwendet.

Für die Abscheidung aus Nichtmetallen, organischen Verbindungen und Halbleitern sind CVD-Verfahren (engl. chemical vapour deposition, CVD) geeignet. Durch thermische, elektronische oder photonische Einkopplung von Energie werden chemische Reaktionen in

der Gasphase initiiert. Hier soll nur auf die plasma-aktivierten Verfahren (engl. plasma enhanced chemical vapour deposition PECVD) eingegangen, werden da diese zum Verständnis der Arbeit wichtig sind. Die gasförmigen Präkursoren werden im Plasma durch Zusammenstöße mit Elektronen bzw. Ionen des Arbeitsgases (meistens Edelgas) bzw. durch intensive Strahlung im UV- bzw. IR-Wellenlängenbereich angeregt, fragmentiert oder ionisiert.

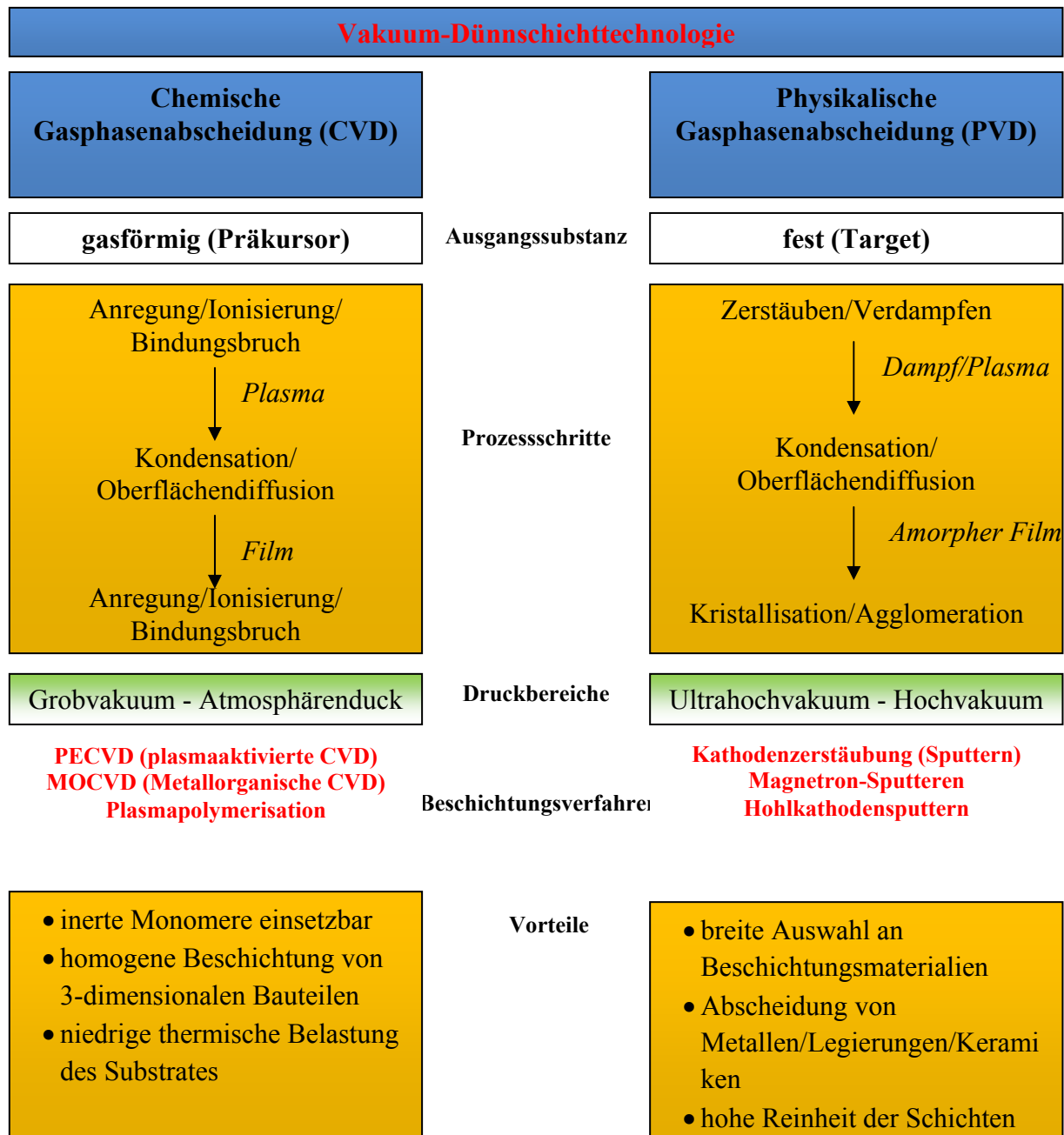


Abbildung 5: Übersicht über die technische Anwendung der elektrischen Glimmentladung bei Unterdruck

Die Schichtbildung erfolgt durch Adsorption der reaktiven Spezies aus der Gasphase auf dem Substrat. Die Energieüberträger bei schichtbildenden Prozessen sind überwiegend Elektronen in der Gasphase, da deren kinetische Energie von 1...10 eV den Bindungsenergien von chemischen Bindungen entspricht [33]. Die Bombardierung der abgeschiedenen Filme durch Ionen aus dem Plasma führt neben dem Schichtabtrag zu einer starken Vernetzung oder Abbaureaktionen. Aus organischen C-H-Schichten aus dem Präkursor Methan können infolge von Ionenimplantation durch hohe Bias-Potentiale diamantähnlichen Kohlenstoffschichten erhalten werden [41]. Eine spezielle PECVD-Methode ist die Plasmapolymerisation. Im Gegensatz zu anderen PECVD-Abscheidungsverfahren werden hier hochmolekulare Schichten unterschiedlicher chemischer Struktur und Zusammensetzung erzeugt. Dabei imitieren vornehmlich reaktive Spezies des Präkursors in Form von Radikalen eine Polymerisation bzw. Vernetzung, was zu organischen Schichten führt. Die am weitesten verbreiteten Anwendungen der plasma-aktivierten CVD-Verfahren sind Schutzschichten gegen Verkratzen [42], Sauerstoffdiffusion (Verpackungen von Lebensmitteln) [43] oder Schichten aus mikrokristallinem Silizium für Solarzellen [44]. Die Unterschiede sowie die Vorteile der beiden plasma-aktivierten Abscheidungsverfahren sind Abbildung 5 dargestellt.

Als Substrate für plasma-aktivierte Abscheidungen können nahezu alle Materialien in beliebiger geometrischer Form verwendet werden, solange diese keine flüchtigen Bestandteile (z. B.: Restmonomere in Kunststoffen) enthalten, welche den Abscheidprozess negativ beeinflussen können. Ein Vorteil der Plasmaabscheidung ist die Möglichkeit dreidimensional strukturierte Oberflächen homogen zu beschichten. Neben dem Schichtaufbau kann es auch zu unerwünschten Abbauerscheinungen kommen.

Reaktionen an der Substrat- bzw. Schichtoberfläche	
Schichtaufbau	Schichtabtrag
<p><i>Physikalisch:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Adsorption → Diffusion → Kristallisation <p><i>Chemisch:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Adsorption → Diffusion → Reaktion → Kristallisation 	<p><i>Physikalisch:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Zerstäubung (Sputtern) <p><i>Chemisch:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Reaktion → Desorption (Ätzen)

Abbildung 6: Vergleich der Oberflächenreaktionen im Plasma

Diese werden meistens durch intensiven Beschuss mit Ionen oder Photonen aus dem Plasma initiiert. Dabei werden zwischen physikalischen und chemischen Reaktionen unterschieden. Eine wichtige Anwendung ist die Reinigung von Substraten in der Mikroelektronik durch Plasmaätzen.

Wegen der Bedeutung für die vorliegende Arbeit soll nun das Gasflusssputtern, welches ein Spezialfall des Hohlkathodensputterns ist, sowie das Verfahren der Plasmapolymersation beschrieben werden.

2.4.1 Kathodenzerstäubung – Sputtern

Das Sputtern ist eine spezielle Variante der physikalischen Gasphasenabscheidung. Es bildet sich eine klassische DC-Glimmentladung aus, in deren charakteristisch verteilten elektrischen Feldern (Kathodendunkelraum und negatives Glimmlicht) aus dem Arbeitgas Ionen erzeugt werden. Diese werden im Kathodenfall in Richtung der Kathoden (Targets) beschleunigt und schlagen aus der Oberfläche Metallatome bzw. -cluster heraus. Ist die kinetische Energie der eindringenden Ionen (typische Werte $E_{\text{kin}} = 500 \dots 100 \text{ eV}$) höher als die Bindungsenergie im Kristallgitter des Metalls, so können die einzelnen Atome das Target verlassen („single knock on regime“, $E_{\text{kin}} = 0 \dots 1 \text{ keV}$). Wenn die durch das Ion zurückgestoßenen Atome ebenfalls weitere Targetatome aus der Ruhelage bewegen, entsteht eine Stoßkaskade, in deren Folge weitere Targetatome zerstäubt werden können („linear cascade regime“, $E_{\text{kin}} = 1 \dots 20 \text{ keV}$; Abbildung 7).

Abbildung 7: Lineare Kaskadenreaktion an der Targetoberfläche (ΔV_p maximaler Potentialunterschied am Kathodenfall).

Die kinetische Energie der Ionen ist ein Vielfaches der Energie, welche zur Freisetzung eines Metallatoms benötigt wird (30...60 eV). Infolge dessen kann ein Ion mehrere Teilchen aus dem Targetmaterial freisetzen. Die Stoßkaskade ist der vorwiegende Prozess der Kathodenzerstäubung. Lokal erhöhter Ionenbeschuss führt zur Schwingungsanregung der Atome des Kristallgitters angeregt. Dadurch werden lokale Emissionen von vielen Atomen aus der Targetoberfläche ausgelöst. Bei diesem sogenannten thermischen Spike („spike regime“, $E_{\text{kin}} = 20 \dots 80 \text{ keV}$) ist die Energie unter den angestoßenen Targetatomen gleichverteilt. Es liegt eine lokale Schmelze vor, aus der die Atome verdampft werden [45]. Der Mechanismus der Kathodenzerstäubung ähnelt dem der thermischen Verdampfung, jedoch ist die Ausbeute an Metaldampf um das 10fache geringer und die Teilchenenergien um eine Größenordnung höher. Das hat zur Folge dass die Abscheideraten niedriger sind als bei Verdampfungsprozessen, aber die Schichten homogener und ärmer an Defekten. Die Sputterausbeute Y gibt die zerstäubte Anzahl von Targetatomen pro primärem Projektil (Ion) an und ist die wesentliche zu optimierende Größe für die großtechnische Anwendung der Kathodenzerstäubung. Die wichtigsten limitierenden Faktoren werden im Folgenden erläutert.

Energie des Projektils

Die kinetische Energie der ionisierten Gasatome, welche auf die Targetoberfläche treffen, hängt vom Potentialunterschied am Kathodenfall und von der Atommasse der Projektile ab.

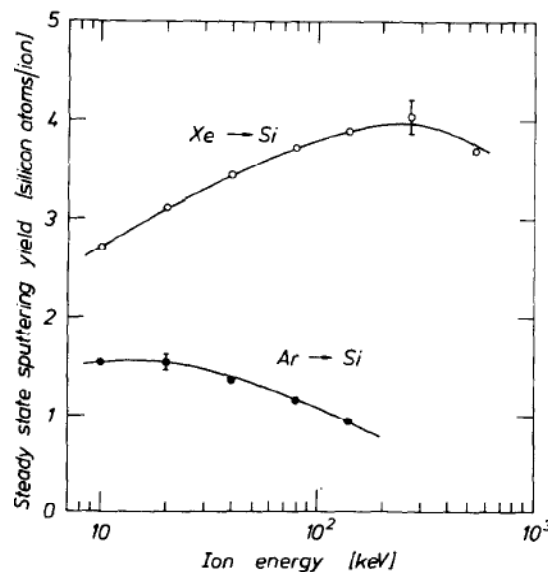


Abbildung 8: Abhängigkeit der Sputterausbeute von der kinetischen Energie der Gasionen für Silizium-Targets [46].

Sie muss die Bindungsenergie der Metallatome an der Targetoberfläche ($E_B = 2 \dots 10 \text{ eV}$) übersteigen, um die Kathodenzerstäubung zu initiieren. Die Graphen in Abbildung 8 der Sputterausbeute zeigen bei niedrigen Ionenenergien ($E_{\text{kin}} = 20 \dots 100000 \text{ eV}$) einen linearen Verlauf bis zu einem Maximum, dessen Lage von der Atommasse des ionisierten Gases abhängt. Höher energetische Ionen verlieren ihre Energie bei der Ionisierung der Gitteratome und tragen nur noch zum Teil zur Kathodenzerstäubung bei. Dieser sogenannte *projectile stopping mechanism* und die Ionenimplantation senken die Sputterausbeute [47].

Bindungsenergie der Oberflächenatome des Targets

Ähnlich der Sublimation, wird die Austrittsarbeit der zerstäubten Atome im Wesentlichen durch die Bindungsenergie an der Oberfläche (Sublimationsenergie) bestimmt. Folglich ist die Sputterausbeute vom Targetmaterial abhängig (Abbildung 9). Vergleicht man die Sputterausbeuten verschiedener Elemente, ist eine Periodizität sichtbar, die auf die unterschiedlichen Sublimationsenergien zurückzuführen ist [48].

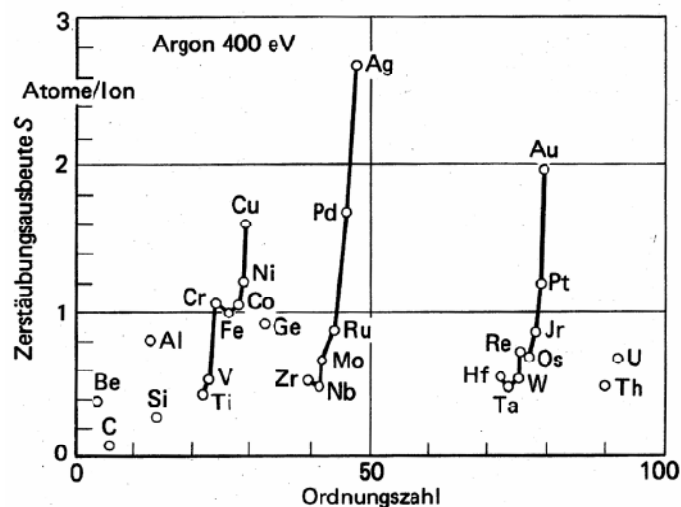


Abbildung 9: Experimentelle Sputterausbeuten für den Beschuss mit 1 keV-Ar-Ionen [47].

Einfallswinkel der Ionen

Betrachtet man die Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Einfallswinkel der Ionen, wird ein Maximum bei $62 \dots 69^\circ$ deutlich. Bei diesen Winkeln ist das Volumen der Stoßkaskade am größten. Bei einem Einfallswinkel von 90° sehen die einfallenden Ionen eine „unendliche Masse“ und werden reflektiert ohne mit dem Targetmaterial in Wechselwirkung zu treten. Die Sputterausbeute sinkt gegen Null ab (Abbildung 10).

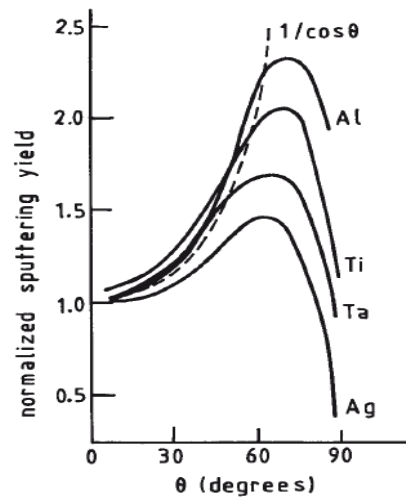


Abbildung 10: Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Einfallswinkel der Ar-Ionen ($E_{kin} = 1,05 \text{ keV}$) für polykristalline Targets [49].

2.4.1.1 Gasflussputtern

Das Gasflussputtern (GFS) ist eine spezielle Variante der Hohlkathodenzerstäubung. Sie ist eine Kombination aus einer Hohlkathoden-Glimmentladung mit einem hohen Gasstrom. Die Geometrie der Hohlkathoden (zylindrisch bzw. parallele Platten) ermöglicht höhere Plasma- bzw. Ladungsträgerdichten ($10^{12} \dots 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) [50]. Durch den sogenannten Hohlkathodeneffekt sind höhere Sputterraten als bei herkömmlichen Sputterverfahren möglich. Der hohe Inertgasstrom kühlt die zerstäubten Partikel effektiv und transportiert sie zum Substrat. Trotz der hohen Beschichtungsraten bleibt die Substrattemperatur im Vergleich zu herkömmlichen Sputterverfahren niedrig. Dies ermöglicht die Beschichtung von thermisch instabilen Substraten (z. B.: Kunststoffe). Erste Quellen wurden in den 90ziger Jahren zur Abscheidung von Metalloxiden und -nitriden mit hohen Beschichtungsraten entwickelt [50-53].

2.4.1.2 Hohlkathodeneffekt

Die spezielle Geometrie einer Gasflussputterquelle nutzt den Hohlkathodeneffekt aus, um eine höhere Ladungsträgerdichte und somit eine höhere Sputterausbeute zu erzielen. Bringt man zwei Kathoden in eine parallele Anordnung überlappen sich die jeweiligen Glimmentladungen. Ab einem gewissen Abstand erreicht der Entladungsstrom sein Maximum und es kommt zur Ausbildung von zwei räumlich getrennten anormalen

Glimmentladungen an den Kathoden. Die gegenüber normalen Sputterquellen höhere Ladungsträgerdichte wird neben dem erhöhten Stromfluss vor allem durch den Pendeleffekt begründet [54]. Niederenergetische Elektronen können beide elektrische Felder im Kathodenfall nicht überwinden und werden ins Plasma reflektiert. Dadurch erhöht sich ihre Wegstrecke und damit die Wahrscheinlichkeit weitere Atome zu ionisieren. Durch einen geringen Abstand zwischen den Kathoden erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Sekundärelektronenemission, was sich positiv auf die Plasmadichte auswirkt. Da der Plasmaraum größtenteils durch Kathodenfläche begrenzt ist, wird der Ladungsträgerverlust durch Rekombination an den Wänden minimiert [55]. Wie schon erwähnt, werden die Ionen im Potential des Kathodenfalls zur Kathode hin beschleunigt. Dabei erfahren sie verschiedene Wechselwirkungen, sowohl mit den Gasatomen als auch mit anderen Teilchen. Demzufolge wird der Ionenstrom v_I durch die Driftgeschwindigkeit der Ionen μ_I im elektrischen Feld E_{el} bestimmt (Gleichung 12) [56].

$$v_I = E_{el}\mu_I \quad \text{Gleichung 12}$$

Die Driftgeschwindigkeit kann als von Druck p , Stoßquerschnitt σ , Ionenmasse m_I , elektrischer Ladung e und Gastemperatur T_g abhängig dargestellt werden (Gleichung 13).

$$v_I = \sqrt{\frac{2ekT_g}{\pi m_I \sigma}} \left(\frac{E_{el}}{p}\right)^{0,5} \quad \text{Gleichung 13}$$

In diesem Fall ändert sich die POISSON¹⁰ - Gleichung zu (Gleichung 14):

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{p_I}{\epsilon_0} = -\frac{j}{\epsilon_0 v_I} = \frac{j}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{\pi m_I \sigma_{res}}{2ekT_g}} \left(\frac{dV}{dx}\right) \quad \text{Gleichung 14}$$

Wobei p_I die Dichte der Ionen ist. Durch die Integration dieser Gleichung auf der Länge des Kathodenfalls l_c , unter der Bedingung $(dV/dx)_{x=l_c} = 0$, was dem Potentialverlauf in Abbildung 11 entspricht.

¹⁰ Simeón Denis Poisson (1781-1840), französischer Physiker und Mathematiker

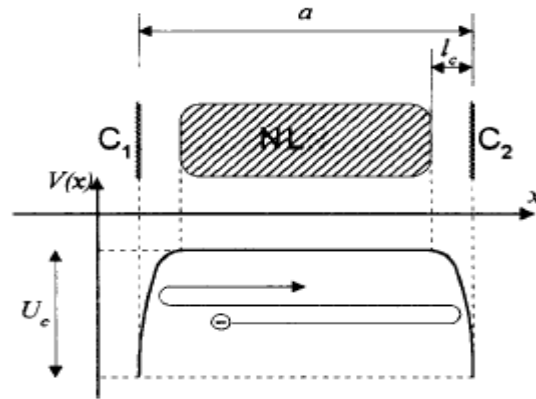


Abbildung 11: Potentialverlauf U_e zwischen einer Doppelkathode (C_1 und C_2)

Durch das TOWNSEND¹¹-Zündkriterium der Glimmentladung hat die Erhöhung des Druckes eine Verkürzung des Kathodenfalls zur Folge und umgekehrt [34]. Dies kann durch die reduzierte Mobilität der Ionen (hohe Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße mit anderen Teilchen) erklärt werden. In Abbildung 11, wird gezeigt dass die negativen Regionen der zwei voreinander stehenden Kathoden sich gegenseitig beeinflussen. Die Sekundärelektronen befinden sich in diesem Zwischenraum wie in einer elektrostatischen Falle. Aus verschiedenen Gründen (unter anderem Kollisionen mit anderen Teilchen) kommt es dazu, dass die Elektronen nicht genug Energie haben, gegen das elektrische Feld der symmetrischen Kathode anzulaufen; sie werden reflektiert und pendeln hin und her, bis sie vom Gas abtransportiert werden oder wegen des elektrischen Feldes sich zur Anode hin bewegen können. Gleichzeitig werden die Photonen aus dem Plasma, durch den geringen Abstand zwischen den Kathoden, mit einer größeren Wahrscheinlichkeit auf deren Oberfläche auftreten, wodurch die Photoelektronenemission gefördert wird. Die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Stromdichte j vom Druck p zwischen den Kathoden lautet (Gleichung 15) [50, 53]:

$$jp^{0,5} = \text{konst.}$$

Gleichung 15

¹¹ John Sealy Townsend (1868–1957), britischer Physiker

2.4.1.3 Partikelerzeugung

Die hohen Gasströme in der GFS-Quelle sorgen für einen wirkungsvollen Abtransport von Restgas und Metaldampf aus der Plasmaregion. Typische Druckbereiche sind 0,1...1 mbar, was ein bis zwei Größenordnungen über herkömmlichen Sputterprozessen liegt. Dadurch verringert sich die mittlere freie Weglänge λ (Gleichung 6) für Edelgasatome ($d = 3,84 \cdot 10^{-10}$ m) auf ca. 10^{-4} m und somit auch die mittlere kinetische Energie E_{kin} der Gasteilchen bzw. der herausgeschlagenen Partikel [51]. Die Clusterbildung wird durch die Abkühlung der zerstäubten Atome infolge Dreierstöße initiiert. Die niedrige Teilchenenergie ermöglicht die Agglomeration zu Clustern im Plasma bzw. in der Wachstumszone ohne Hilfsflächen. Bei fester Quellengeometrie und optimiertem Gasfluss ist die Rate weitgehend proportional zur eingebrachten elektrischen Leistung. Diese wird oft nur durch die Effizienz der Quellenkühlung limitiert.

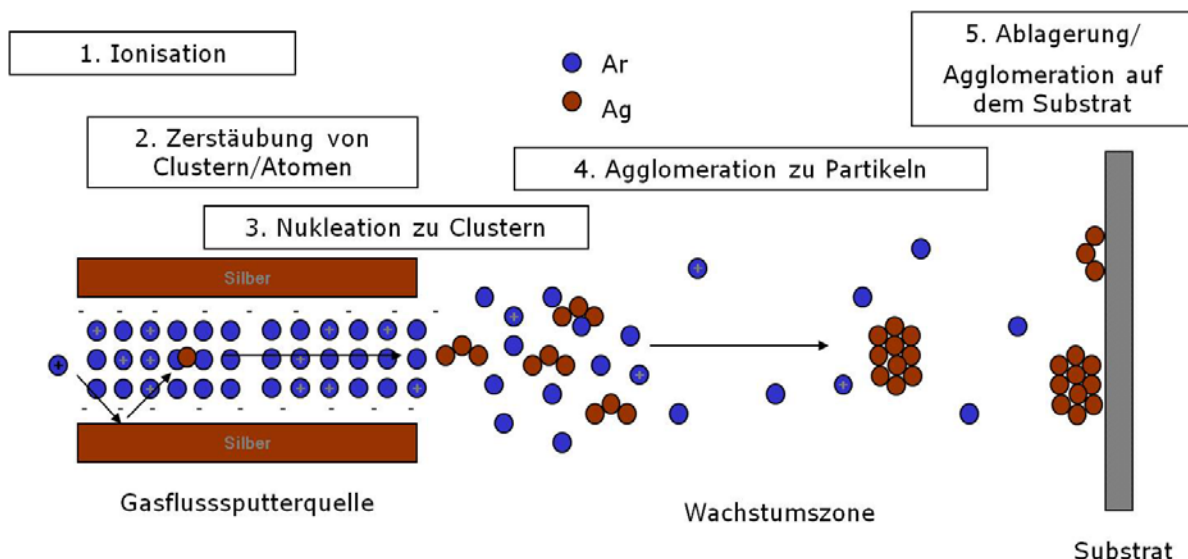


Abbildung 12: Wirkungsweise einer Gasflusssputterquelle

Der in Abbildung 12 dargestellte Wachstumsprozess der Nanopartikel während des Weges vom Plasma bis zum Substrat unterteilt sich in mehrere Wachstumsphasen. Die zerstäubten Metallatome bzw. Metallcluster sind überwiegend negativ geladen und besitzen eine hohe kinetische Energie. Je nach Verhältnis von Ladung und Energie werden unterschiedlich geformte Partikel durch Nukleation gebildet. Runde und dicht gepackte Partikel entstehen, wenn die Primärteilchen durch hohe Geschwindigkeiten die COULOMBSche Abstoßung einfach überwinden können. Kehren sich die Verhältnisse zwischen elektrischer Ladung und kinetischer Energie um, so werden Teilchenaggregate mit höheren Aspektverhältnissen gebildet [57]. Letzteres wurde vor allem beim Sputtern von Kupfer und Aluminium

beobachtet. Die gebildeten fraktalen Strukturen haben eine Ausdehnung bis zu 2 μm auf dem Substrat [58]. Umfangreiche Experimente wurden mit Eisentargets durchgeführt. Die Größe der Partikel ist direkt proportional zum Inertgasfluss und steigt stark mit der Erhöhung des Entladungsstromes (Abbildung 13) [53].

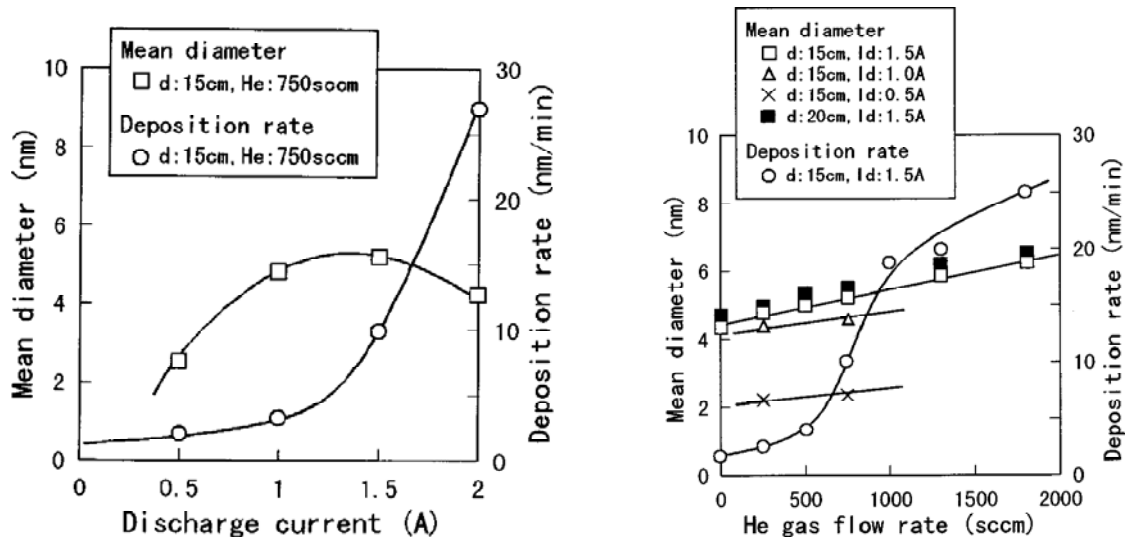


Abbildung 13: Abhängigkeit der Größe und Abscheiderate von Eisenpartikeln von Entladungsstrom und Inertgasfluss für eine GFS-Quelle [52].

Durch den hohen Durchsatz an Inertgas werden die elektrischen Ladungen der entstandenen Primärpartikel durch Rekombination neutralisiert und ihre kinetische Energie durch Stöße mit den Inertgasatomen verringert. Die Vergrößerung der Partikel erfolgt in der Wachstumszone durch Agglomerationsprozesse. Auf dem Substrat kommt es infolge Brownscher Molekularbewegung zur weiteren Agglomeration. Dieser Vorgang ist irreversibel und stark temperaturabhängig [59]. In Vorversuchen mit Kupfertargets in der für diese Arbeit verwendeten Plasmaquelle konnte gezeigt werden, dass sich die Größe der Partikel mit steigender Leistung vergrößert. Dies korreliert mit den simulierten Dichten von zerstäubten Kupferatomen ($n_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ bei 0,5 kW und $n_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ bei 5 kW) in der Plasmazone. Anhand dieser Werte wurden Abhängigkeiten von der Flugstrecke der Cluster und dem Druck berechnet. Es zeigt sich, dass sich die Partikelgröße proportional zu diesen Parametern verhält [60]. Eine weitere Stärke dieses Abscheideverfahrens ist die unkomplizierte und effiziente Herstellung von anorganischen Schichten durch reaktives Sputtern. Das Reaktivgas kann infolge der Anordnung des Gaseinlasses zwischen Plasmaraum und Substrat nicht in die Plasmazone gelangen und die Oberfläche der Targets kontaminieren. Dadurch sind die chemischen Zusammensetzungen besser kontrollierbar und die Abscheideraten höher als bei anderen reaktiven Sputterprozessen.

2.4.2 Plasmapolymerisation

Die Plasmapolymerisation ist eine spezielle Form der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD). Dabei wird ein Präkursor im gasförmigen Zustand dem Plasmaraum zugeführt und dort mit Hilfe einer elektrischen Gasentladung in reaktive Spezies (Ionen, Radikale, angeregte Moleküle) überführt werden. Diese werden auf dem Substrat als dünner Film mit polymerähnlichen Eigenschaften abgeschieden. Um Schichten mit konstanter chemischer Zusammensetzung zu erhalten und die Zündbedingungen für ein Plasma zu erfüllen, wird der Prozess unter Vakuum ($10^{-1} \dots 10^3$ Pa) betrieben. Dafür sind spezielle Vakuumapparaturen notwendig, welche aus folgenden Komponenten aufgebaut sind:

- regelbare Monomerzuführung
- Reaktionskammer mit prozessspezifischer Elektrodenanordnung
- Vakuumpumpen
- Drucksensoren und *in situ*-Analytik

Als Präkursoren werden niedermolekulare organische bzw. metallorganische Monomere mit hohem Dampfdruck verwendet (Tabelle 3). Diese werden außerhalb des Reaktors verdampft und mit einem Inertgas (z. B. Argon) vermischt. Es wird verwendet, um die Monomerdämpfe zu transportieren und die Präkursormoleküle im Plasmaraum zu verteilen/verdünnen bzw. zu dosieren.

Tabelle 3: Anwendungen und Eigenschaften der Schichten ausgewählter Plasmapolymere.

Präkursor	Schichteigenschaften	Funktionalität der Schichten
Hexamethyldisiloxan (HMDSO)	hydrophob, transparent, elastisch bis hart (je nach Zusammensetzung)	Kratzschutz [61, 62] Barrierschichten/Dampfsperren [43] Korrosionsschutz [63]
Aminobenzol (Anilin)	Elektrisch leitfähig (Halbleiter)	Sensor für Ammoniak [64]
2-Propen-1-ol (Allylalkohol)	Oberfläche mit funktionellen Gruppen	Porteinabsorption [65]
Hexafluorethylen	chemisch inert, hydrophob	Implantate [66]
Azol (Pyrrol)	Elektrisch leitfähig (Halbleiter)	Sensor für Luftfeuchtigkeit [67]

2.4.2.1 Mechanismen der Plasmapolymerisation

Die Plasmapolymerisation lässt sich in folgende Prozesse einteilen:

- Bildung von reaktiven Spezies (Ionen, Radikale, angeregte Zustände) aus dem Monomer durch Reaktionen in der Gasphase
- Adsorption an einer Oberfläche
- Reaktionen an der Substrat- bzw. Filmoberfläche
- filmbildende Reaktionen auf dem Substrat

Obwohl die Mechanismen der Plasmapolymerisation noch nicht restlos aufgeklärt worden sind, werden in der Literatur vor allem radikalische sowie vereinzelt auch ionische Kettenaufbaureaktionen diskutiert. Unabhängig davon werden zwei Reaktionsmechanismen der Plasmapolymerisation beschrieben [68]:

„plasma-state“ Polymerisation

Die Reaktion kann nur unter Plasmabedingungen stattfinden. Hier werden Bindungen jeglicher Art gebrochen und die Radikale rekombinieren in einer zufälligen Art und Weise. Die verwendeten Ausgangsstoffe sind eher untypische Monomere, wie zum Beispiel gesättigte Alkane oder Aromaten. Deshalb sind die gebildeten Strukturen stark vernetzt. Da die gebildeten Radikale instabil sind und eine definierte Kettenverlängerung durch funktionelle Gruppen stattfindet, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit rapide nach Abschalten des Plasmas.

„plasma-induced“ Polymerisation

Die Präkursormoleküle haben funktionelle Gruppen (Doppelbindungen, Carboxylgruppen), welche im Plasma aktiviert werden. Dies ist vergleichbar mit den Startreaktionen bei der Photopolymerisation. Ähnlich wie die nass-chemische Polymerisation wird durch diesen ersten Schritt das Kettenwachstum initiiert. Allerdings ist hier kein Initiator nötig, da die aus dem Plasma übertragene Energie wesentlich höher als die Bindungsenergie der einzelnen funktionellen Gruppen ist. Ein Abbruch erfolgt nur durch Rekombinationsreaktionen untereinander oder an den Reaktorwänden. Als ein artverwandtes Beispiel kann die plasmainduzierte Pfropfpolymerisation angesehen werden. Durch den Ionenbeschuss aus dem Plasma werden auf der Oberfläche eines Polymer-Substrates Radikale gebildet, über die das Monomer fest mit der Oberfläche verbunden wird. Im Gegensatz zur klassischen Plasmapolymerisation verlaufen die Aktivierung und Beschichtung räumlich und/oder örtlich getrennt. Dieses sogenannte remote-Plasma hat den Vorteil, dass die Oberfläche des

Substrates nur gering beschädigt wird, da kein Ionenbeschuss erfolgen kann. Dieses Verfahren wird beispielsweise zur Hydrophilisierung von Polyesterfasern in textilen Flachgeweben eingesetzt. Die so hergestellten textilen Geweben können den Schweiß schneller vom Körper nach außen transportieren [69].

Die reaktiven Spezies der Monomere werden durch Anregungs-, Ionisations- und Fragmentierungsprozesse in der Gasphase und an der Substrat- bzw. Filmoberfläche gebildet. Diese Reaktionen werden je nach Art und Frequenz der zugeführten Spannung vorwiegend durch Elektronen oder Ionen initiiert. Für den Schichtaufbau sind im Wesentlichen die radikalischen Fragmente der Präkursormoleküle verantwortlich. Diese entstehen hauptsächlich durch die Dissoziation der angeregten Moleküle bzw. durch die Wasserstoffabspaltung. Besonders ausgeprägt ist dieser Prozess bei gesättigten Monomeren. Sie verlieren bis zu 41 % (Propan als Monomer) ihres ursprünglichen Wasserstoffgehaltes während der Plasmapolymerisation [70]. Weitere Quellen für organische Radikale sind die Dissoziation bzw. Neutralisation von Anionen. Durch Adsorption, Diffusion und Rekombination auf der Substratoberfläche wird ein mehr oder weniger dichter Film gebildet. Findet zusätzlich ein Ionenbeschuss aus dem Plasma statt, werden Fragmente herausgeschlagen bzw. Vernetzungsreaktionen ausgelöst. Dadurch wird der Film härter und das C:H-Verhältnis steigt. Man erhält amorphe hydrogenierte Kohlenstofffilme [71, 72]. Die energiereichere UV- und Vakuum-UV Strahlung aus den Abregungsprozessen im Plasma führt zu photochemischen Reaktionen (Vernetzung, Abbau) in der abgeschiedenen Plasmapolymerschicht [73].

2.4.2.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Schichteigenschaften der Plasmapolymere

Folgende Parameter beeinflussen den Mechanismus der Plasmapolymerisation bzw. die Eigenschaften der abgeschiedenen Filme [74].

- Anregungsfrequenz
- zugeführte Leistung
- Druck/Partialdrücke
- Reaktorgeometrie
- Einfluss der Flussrate und der chemischen Struktur des Präkursors
- Trägergas

Einfluss der Anregungsfrequenz auf die Plasmaeigenschaften

Die Erzeugung von nicht-isothermen Plasmen erfolgt mit Hilfe elektrischer Glimmentladungen mittels Gleichstrom (DC)-, Niederfrequenz (NF)-, Radiofrequenz (RF)- oder Mikrowellenanregung (MW). In der vorliegenden Arbeit wird eine kapazitiv-gekoppelte Hochfrequenzentladung (60 MHz) in einem Parallel-Elektroden-Reaktor zur Schichtabscheidung im Niederdruckplasma verwendet. Daher wird im Folgenden nur auf hochfrequente Plasmaprozesse eingegangen.

Die Elektronenstöße mit den Präkursormolekülen sind für die Bildung reaktiver Spezies und für das Schichtwachstum elementare Prozesse. Hingegen führt die Bombardierung des Substrates mit hochenergetischen Ionen aus dem Plasma eher zum Schichtabbau.

Mit zunehmender Frequenz wird die mittlere kinetische Energie der schwereren Ionen gegenüber den Elektronen herabgesetzt (Abbildung 14). Dies erklärt den geringeren Einfluss der zugeführten elektrischen Leistung bei hochfrequenten Entladungen auf die Neutralgastemperatur sowie die Dissoziationsrate am Beispiel von CHF₃-Präkursoren beim Vergleich der Anregungsfrequenzen von 2 MHz und 40 MHz [75]. Allerdings steigt die Elektronendichte infolge der Erhöhung der Anregungsfrequenz [76, 77]. Durch die hohe Frequenz wird die Energie der Ionen und somit der Ionenbeschuss herabgesetzt. Die Plasmadichte ist aber gegenüber niederfrequenten Plasmen erhöht. Für die Erklärung dieses Phänomens betrachten wir zunächst die Energieverteilung der Elektronen in UHF-Plasmen. Sie wird durch drei Prozesse beeinflusst:

- elastische und unelastische Kollisionen im Plasma oder mit den Wänden des Reaktors
- Schwingungsanregung im oszillierendem elektrischen Feld
- Emission von Sekundärelektronen durch Ionenbeschuss

Hochenergetische Ionen können die Potentialbarriere an den Plasmarandschichten überwinden. Durch das lokal stärkere elektrische Feld in diesem Bereich steigt ihre Energie weiter. Die Energieübertragung durch Stöße geht daraufhin in eine kollisionslose Form mit einer bi-MAXWELL-Verteilung über [78, 79]. Das heißt, dass die Verteilung breiter wird und sich ein zweites Maximum bei höheren Elektronentemperaturen herausbildet. Dieses Phänomen wird bei einem Druck von 1,3 Pa und einer Frequenzerhöhung von 13 MHz auf 60 MHz sichtbar. Es findet ein Übergang der Energieübertragung durch Kollisionen im Plasma-Bulk zur Schwingungsanregung, die vornehmlich in den Randzonen auftritt, statt [80]. Dadurch können höhere Abscheideraten bei PECVD-Prozessen erzielt werden [81]. Im

Gegensatz zur DC Entladung ist das RF-Plasma räumlich homogen. Durch den sogenannten *standing wave effect* kommt es zu Feldüberhöhungen im Zentrum der UHF-Entladung. Aus diesem Grund ist der Ionenfluss in dieser Region am höchsten. Dieser Effekt ist besonders bei großflächigen UHF-Entladung, die mit Leistung von mehr als 300 W betrieben werden stark ausgeprägt [82].

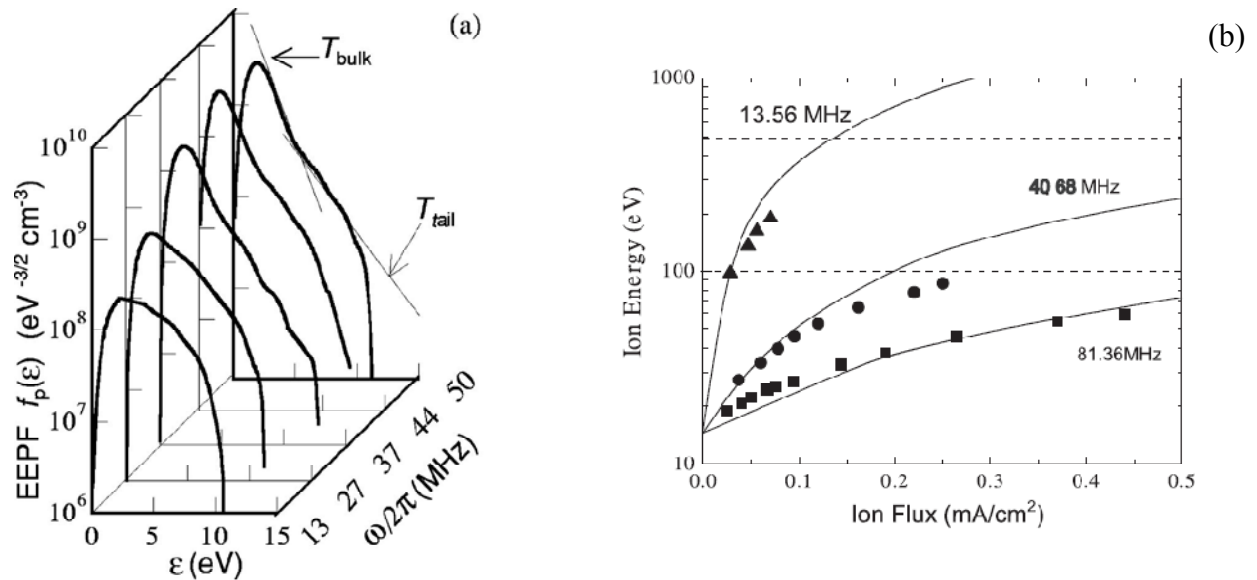


Abbildung 14: a) EDF für unterschiedliche Anregungsfrequenzen ($U = 580 \text{ V}$; $p = 1,3 \text{ Pa}$)
b) kinetische Energie der Ionen in Abhängigkeit vom Ionenfluss ($p = 2 \text{ Pa}$) [80, 83].

Einfluss der zugeführten Leistung

Das Plasma in einem PECVD-Prozess dient zur Umwandlung der elektrischen Energie in Aktivierungsenergie für chemische Primärprozesse (Dissoziation, homolytische Bindungsspaltung, Ionisierung, Anregung) und Sekundärprozesse Rekombination, Polymerisation, Ladungsübertragung) (Abbildung 15).

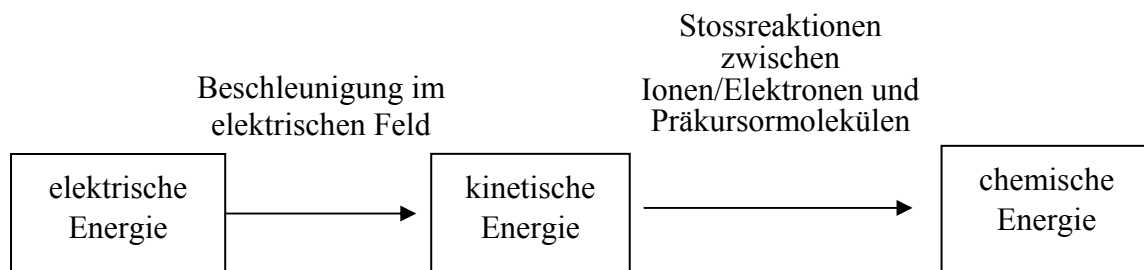


Abbildung 15: Energieumwandlung in einem PECVD-Prozess.

Die Bildung von reaktiven Spezies und deren Reaktion in der Gasphase bzw. auf dem Substrat ist abhängig von der elektrischen Leistung, welche dem Plasma zugeführt wird. In

umfangreichen Experimenten konnte anhand von spektroskopischen Messungen gezeigt werden, dass eine Erhöhung der elektrischen Energie bzw. der eingekoppelten elektrischen Leistung zu einer verstärkten Ionisation/Anregung des Trägergases führt [84]. Dadurch werden sekundäre Zerfalls- und Anregungsprozesse initiiert, die das Volumen oder den Druck im Plasmaraum durch die Bildung von Ionen, Elektronen und verschiedenen Fragmenten erhöhen. Die Elektronentemperatur, und somit der Energieeintrag auf die Moleküle des Präkursors, nimmt allerdings aufgrund der höheren Kollisionsraten ab [85]. Gleichzeitig werden Schichtabbau und Fragmentierung in der Gasphase durch erhöhte UV-Strahlung und Ionenbeschuss die dominierenden Prozesse. Daher fällt die Beschichtungsrate bei Plasmapolymersationen bei höheren Leistungen wieder ab [33, 70]. Die vermehrte Bildung von niedermolekularen Fragmenten, welche nicht zum Schichtaufbau beitragen, zeigen abgeschiedene Filme aus Polypyrrol mit einem deutlich verringerten Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff. Außerdem nimmt die Oxidation der Schichten an der Atmosphäre deutlich zu [86]. Um die eingekoppelte elektrische Leistung mit der Energiedichte im Plasma zu korrelieren, wurde der Yasuda-Faktor eingeführt. Anhand des Yasuda-Faktors F_Y in Joule pro Kilogramm kann der Energieeintrag auf Präkursoren berechnet werden (Gleichung 16).

$$F_Y = \left(\frac{W}{FM} \right) \times 1,34 \times 10^9 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \quad \text{Gleichung 16}$$

Bei einer kritischen elektrischen Leistung W_c steigt der Druck im System bei konstantem Fluss F in sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute bei $T = 273,15 \text{ K}$; $p = 1013,25 \text{ hPa}$) des Präkursors mit der Molmasse M in g/mol , was auf die Bildung von reaktiven Spezies/Fragmenten zurückzuführen ist. Dies ermöglicht den Vergleich der Plasmabedingungen von verschiedenen Kohlenwasserstoffen miteinander. Im Gegensatz zu Aromaten und Moleküle mit einer Dreifachbindung zeigen Verbindungen mit Doppel- bzw. Einfachbindungen im Molekül eine lineare Abhängigkeit der kritischen Leistung vom Fluss des Präkursors. Der Proportionalitätsfaktor steigt mit zunehmender Molmasse und abnehmenden C/H-Verhältnis [33, 87].

Einfluss des Druckes

Die Beschichtungsrate ist abhängig von der Adsorption von Molekülen oder reaktiven Spezies an der Substrat- bzw. Filmoberfläche. Der Druck wird durch das Saugvermögen der

Vakuumpumpen, der Gasflüsse von Präkursor und Trägergas sowie der Art und Menge von Reaktionsprodukten des Plasmaprozesses bestimmt. So sind beim Zünden des Plasmas Druckunterschiede zu beobachten. Sie sind auf die steigende Anzahl an Fragmenten des Präkursors sowie auf das geringere Saugvermögen der Vakuumpumpen für kleine Atome und Moleküle (insbesondere auf das Nebenprodukt Wasserstoff bei organischen Präkursoren) zurückzuführen. Bei geringem Druck ist die Beschichtungsrate proportional zum Druck, da nur wenige Moleküle adsorbiert werden. Ab einem bestimmten Sättigungsdruck können nicht mehr alle adsorbierten Moleküle zur Reaktion angeregt werden, da die kinetische Energie der Elektronen infolge kleinerer Weglängen sinkt. Die Abscheiderate ist jetzt unabhängig vom Druck [88]. Der Druck hat auch einen wesentlichen Einfluss auf die Partikelbildung infolge von Volumenpolymerisation [89]. Hohe Drücke bzw. hohe Konzentrationen des Präkursors in der Gasphase reduzieren freie Weglänge der Teilchen. Dadurch sinkt deren Geschwindigkeit und die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration steigt. Bei Ar/CH₄-Plasmen werden sowohl sphärische als auch unregelmäßige fraktale Partikel (Flocken) beobachtet [90, 91]. Erstere werden durch anionische bzw. radikalische Oligomerisation von Molekülfragmenten in der Gasphase gebildet [92]. Anhand von Messungen FTIR und RAMAN-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die primären Cluster aus Ringen oder Ketten mit maximal 20, überwiegend sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Das Wachstum durch Agglomeration der gebildeten Primärpartikel erfolgt zyklisch. Die Größe der Partikel erhöht sich spontan bis auf mehrere Mikrometer bis sie, infolge der Schwerkraft, aus dem Plasmaraum fallen. Anschließend startet der Prozess von Neuem [91]. Des Weiteren werden durch den Beschuss von hochenergetischen Ionen Teile der abgeschiedenen Polymerschicht als Flocken abgelöst [90]. Für die Plasmapolymerisation sind diese sogenannten „staubigen Plasmen“ unerwünscht. Da hohe Drücke ebenfalls zu schwach vernetzten und polymeranalogen Schichten führen, muss ein Kompromiss zwischen möglichst hohem Druck und geringer Partikelbildung gefunden werden.

Einfluss der Flussrate und der chemischen Struktur des Präkursors

Die Flussrate bestimmt die Konzentration und die Verweilzeit der Präkursormoleküle im Plasma.

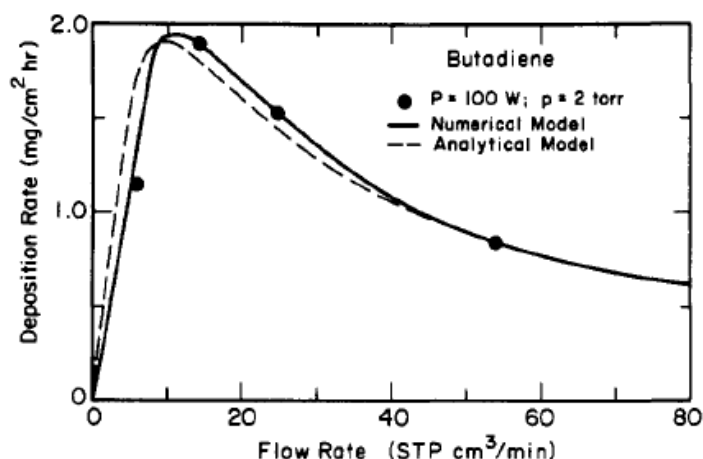


Abbildung 16: Abhängigkeit der Abscheiderate vom Gasfluss des Präkursors Butadien [93].

Dies hat Auswirkungen auf die Abscheiderate und die Schichteigenschaften. Die Beschichtungsrate von Kohlenwasserstoffverbindungen (hier: 1,2-Butadien) erreichen ein Maximum und fallen bei höheren Gasflüssen wieder ab (Abbildung 16). Infolge der geringeren Verweilzeiten im Plasma ist die Ausbeute an reaktiven Spezies und somit die Abscheiderate geringer. Durch die Analyse von Rückständen in Kühlfallen konnte dieser Sachverhalt bestätigt werden [87]. Gleichzeitig senken die geringeren Verweilzeiten und die höheren Konzentrationen des Präkursors den Grad der Fragmentierung. Die abgeschiedenen Filme haben polymerähnliche Eigenschaften, wie geringe Härte und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln [93]. Dabei zeigt sich, dass ungesättigte Verbindungen eine etwa doppelt so hohe Abscheiderate wie ihre gesättigte Analoga haben [33].

Einfluss des Trägergases

Das Trägergas dient zum Transport des gasförmigen Präkursors und dessen homogene Verteilung im Plasmaraum und gleichzeitig zur Erzeugung einer hohen Dichte von Ladungsträgern im Plasma. Um die abgeschiedene Schicht nicht chemisch zu verändern bzw. abzutragen, sollte das verwendete Gas inert sein. Deshalb werden als Trägergas für die Plasmapolymerisation Edelgase bevorzugt. Sie werden nicht in die Schicht eingebaut und haben aufgrund ihrer geringen Molmasse hohe Diffusiongeschwindigkeiten, was zu verstärkten Kollisionen mit den Präkursormolekülen und höheren Abscheideraten führt [33]. Im Gegensatz zu Wasserstoff bilden sie keine flüchtigen Fragmente mit den organischen Präkursoren, welche nicht zum Schichtaufbau beitragen können. Daher scheidet Wasserstoff ebenfalls für die Verwendung als Trägergas aus. Die Edelgase werden vor allem hinsichtlich ihrer Ionisierungsenergie differenziert. Besonders bei RF- und MW-Plasmen ist eine hohe

Ionisation wichtig, da hier nur die Elektronen als Energieüberträger dienen. Aus diesen Gründen und aufgrund der guten Verfügbarkeit werden zum Großteil Argon und Xenon als Trägergase verwendet. Helium-Plasmen erzeugen mehr Beschuss durch Ionen und hochenergetische Photonen auf das Substrat bzw. den Polymerfilm. Ein weiterer Vorteil der Edelgase ist der kleinere Stoßquerschnitt ihrer Ionen gegenüber denen mehratomiger Gase. Dies hat direkten Einfluss auf die Auslöschung von radikalischen bzw. angeregten Fragmenten des Präkursors [94].

2.5 Polymerkomposite

Kompositschichten aus metallischen Partikeln und Plasmapolymere sind ein wichtiger Teilbereich der Arbeit. Besonders ihre elektrischen Eigenschaften sind dabei von Interesse. Sie können mit der Perkolationstheorie erklärt werden. Als Komposit wird ein Material aus mindestens zwei voneinander getrennten Phasen bezeichnet. Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Arten von Komponenten des Phasengemisches, den Füllstoff und die Matrix. Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal zwischen den Komponenten ist ihre räumliche Anordnung. Im speziellen Fall der Polymerkomposite bildet das Polymer die umgebende Matrix und meist anorganische Partikel den Füllstoff.

Im folgenden Text werden die leitfähigen Polymerkomposite (CPC, engl.: conductive polymer composite) beschrieben. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die Konzentration (Füllgrad) von leitenden Partikeln im Polymer bestimmt. Übersteigt der Füllgrad einen charakteristischen Wert, nimmt die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft zu. Dieser Phasenübergang wird als Perkolationsschwelle bezeichnet.

2.5.1 Perkolationstheorie/ Leitfähigkeitsmechanismen

Die Perkolationstheorie beschreibt die räumliche Anordnung bis hin zu zusammenhängenden Strukturen von Partikeln in verschiedenen Matrizen [95]. Ein gut erforschtes Phänomen ist die sprunghafte Änderung von elektrischen, thermischen oder optischen Eigenschaften von Kompositmaterialien. Die klassische Perkolationstheorie beschreibt ein Gitter im d -dimensionalen Raum. Jeder Gitterpunkt wird mit Wahrscheinlichkeit P besetzt oder bleibt mit Wahrscheinlichkeit $(1-P)$ frei. Dabei entstehen Konglomerate aus zufällig besetzten Gitterpunkten, die mit ihren nächsten Nachbarn zusammenhängen können. Diese Cluster ändern ihre Größenverteilung bei der Variation von P . Oberhalb der Perkolationsschwelle P_c tritt mit der Wahrscheinlichkeit von 1 ein unendlich großer Cluster auf. Für ein Gitter der Dimension $d = 2$ kann eine Perkolationsschwelle für runde Teilchen ($F = 1$,) von $P = P_c = 0,5927$ berechnet werden. In Abbildung 17b sieht man ein durchgehendes Cluster von oben nach unten.

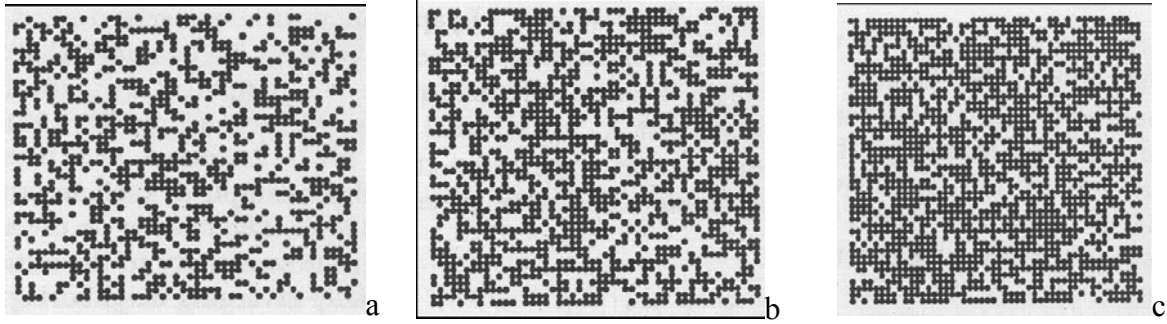


Abbildung 17: Perkulationsübergang auf einem zweidimensionalen quadratischen Gitter; (a) $p = 0,45$, (b) $p = 0,5927 = p_c$, (c) $p = 0,7$ [95].

Die Perkolation ist ein Phasenübergang 2. Ordnung. Deshalb haben bestimmte Größen, wie der Widerstand R , eine Diskontinuität bei P_c . Der Exponent β beschreibt die Abhängigkeit von der Dimensionalität (Gleichung 17).

$$R_c(p) \propto (P - P_c)^\beta \quad \text{Gleichung 17}$$

Für dreidimensionale homogene Strukturen gilt $\beta = 1,99$, für zweidimensionale $\beta = 1,3$ [96]. Wie in Kapitel 2.4.1.3 beschrieben, können die gesputterten Partikel auf dem Substrat bzw. im Gasstrom agglomerieren. Dieser irreversible Prozess ist vergleichbar mit kolloidalen Lösungen. In beiden Fällen bestimmt die Wechselwirkung zwischen COULOMB¹²scher Abstoßung und VAN-DER-WAALS¹³-Anziehung, basierend auf der DERJAGUIN¹⁴-LANDAU¹⁵-VERWEY-OVERBEEK¹⁶-Theorie das Agglomerationsverhalten. Die Perkulationsgeschwindigkeit von geladenen Partikeln kann durch Diffusion oder durch die Aggregationsrate bestimmt werden [97, 98]. Um die Perkolation detailliert zu beschreiben, ist die fraktale Geometrie der Cluster und die Form der Partikel wichtig. An der Perkolationsschwelle haben die Cluster aus Partikeln die fraktale Dimension D . Besondere Eigenschaft solcher Fraktale ist die sogenannte Selbstähnlichkeit, was bedeutet, dass ein beliebiger Teil des Clusters nach der richtigen Skalierung durch die gleiche statistische Verteilung wie der gesamte Cluster charakterisiert wird (statistische Selbstähnlichkeit). Die Cluster sind jedoch nur für Skalierungen innerhalb des Bereiches vom Abstand der nächsten Nachbarn im Gitter bis zur maximalen Ausdehnung der Cluster selbstähnlich (physikalische Selbstähnlichkeit) [95].

¹² Charles Augustin de Coulomb (1736-1806), französischer Physiker

¹³ Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), niederländischer Physiker

¹⁴ Boris Vladimirovich Derjaguin (1902-1994), russischer Chemiker

¹⁵ Lew Dawidowitsch Landau (1908-1968), russischer Physiker

¹⁶ Jan Theodoor Gerard Overbeek (1911-2007), niederländischer Physikochemiker

Tabelle 4: Zusammenhang zwischen Formfaktor und Perkolationsschwelle von Graphit-Nanopartikeln [99, 100]

Bezeichnung	Formfaktor F	Füllgrad [%]
Kugel	1	37
Aggregate	10	19...30
Fasern	100	7...14
Nanotubes	1000	< 5

Die elektrische Leitfähigkeit nimmt an der Perkolationsschwelle von leitfähigen Partikeln in einer isolierenden Polymermatrix um mehrere Größenordnungen zu. Entlang der zusammenhängenden Cluster aus Partikeln bilden sich Leitungspfade im Komposit aus. Es herrscht metallische Leitfähigkeit vor. An den Kontaktpunkten der Partikel ist der Widerstand und somit der Spannungsabfall am größten. Bei unmittelbarer Berührung von hochreinen Oberflächen der leitfähigen Partikeln kommt es dabei lediglich zu einer Einschnürung des Stromes. Sind die Partikel mit einer isolierenden Oxidschicht belegt, müssen die Elektronen das zusätzliche Potential zu deren Überwindung aufbringen. Diese Veränderungen der Übergangswiderstände führen u. a. zu Abweichungen im elektrischen Verhalten von Metall/Polymer-Kompositen im Vergleich zu theoretischen Berechnungen [101].

Das Perkulationsverhalten eines Füllers wird neben seiner intrinsisch-elektrischen Eigenart auch durch seine Geometrie und seine mechanischen Parameter beeinflusst. Mit zunehmendem Radius der Partikel werden die Kontaktflächen größer und der Stromfluss wird weniger eingeschnürt. Im Allgemeinen können daher bei Kompositen mit größeren Füllerpartikeln kleinere Widerstandswerte gemessen werden. Außerdem sinkt die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Partikeln bei größeren Objekten. Größere Kontaktflächen ergeben sich auch durch die Nutzung von weicheren, das heißt duktileren Füllmaterialien. Solche Füllstoffe tendieren auch eher dazu, aneinander zu haften. Als Konsequenz sind die elektrischen Widerstandswerte niedriger. Weitaus wichtigeren Einfluss auf das Perkulationsverhalten haben die geometrische Form des Füllers und seine Verteilung in der Matrix. In teilkristallinen Polymeren werden die Partikel nur in den amorphen Bereichen verteilt und agglomerieren dort zu einem wabenartigen Leitungssystem. Je nach Größe der kristallinen Sphärolithen bzw. Lamellen schwankt die Perkolationsschwelle bei konstantem Füllgrad.

Die Leitfähigkeitsmechanismen von leitfähigen Polymerkompositen unterscheiden sich je nachdem ob sich der Füllgrad p unterhalb, innerhalb oder oberhalb der Perkolationsschwelle p_c orientiert. Die wichtigste Einflussgröße ist der Abstand r zwischen den Partikeln. Bei

direktem Kontakt ist ohmsches Verhalten zu beobachten. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ist positiv. Im Idealfall (keine Oxidschicht auf den Partikeln, identische Partikelform und Clustergröße) beginnt dieser Konzentrationsbereich an der oberen Kante der Perkolationsschwelle ($P = P_c$). In russgefüllten Kompositen kommt es bereits vor der Perkolationsschwelle ($P < P_c$) zu einem drastischen Anstieg des Widerstandes. Dieser Effekt beruht auf der Konkurrenz von metallischer Leitfähigkeit und verschiedener Tunnel- bzw. Hüpfleitungsmechanismen [102]. Außerdem überlappen sich bereits bei Abständen kleiner als 1,5 nm die Wellenfunktionen und es bilden sich Leitungsbänder, ähnlich eines Halbleiters, aus. Dieser Mechanismus wird als VRH-Mechanismus (VRH, engl. variable range hopping) beschrieben [103]. Anhand von temperaturabhängigen Messungen der Leitfähigkeit können Erkenntnisse über den Mechanismus des Ladungstransportes innerhalb der Cluster bzw. durch die dielektrische Matrix gewonnen werden. Der Temperaturkoeffizient wird negativ, was typisch für thermisch aktivierte Prozesse ist. In dicht gepackten Clustern aus Kohlenstoffnanoröhren (CNT, engl. carbonanotubes) können die Elektronen schon bei niedrigen Temperaturen ($T = 1 \dots 2$ K) zwischen den Fermi-Niveaus der Partikel hüpfen. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} nach dem VRH-Mechanismus hängt wie folgt von der Temperatur ab (Gleichung 18).

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{0,25} \quad \text{Gleichung 18}$$

T_0 beschreibt die Temperatur, bei welcher die Hüpfleitung initiiert wird. Durch Verringerung des Füllgrades bzw. durch Oxidation vergrößert sich der Abstand der Partikel. Die Ladungsübertragung über eine dielektrische Barriere (Polymer, Oxidschicht) ist weiterhin temperaturabhängig und findet nur zwischen den nächsten Nachbarn im Perkulationsnetzwerk statt. Die Perkolationsschwelle ist erreicht und der Widerstand steigt exponentiell an. Neben der Temperatur hat nun auch die Partikelgröße einen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Systems (Gleichung 19).

$$-\ln \sigma \propto T^{-\alpha} \quad \text{Gleichung 19}$$

Für Nickel-Siliziumdioxid-Komposite nimmt der Temperaturkoeffizient des Widerstandes α Werte zwischen 0,5 ($T \rightarrow 0$) und 0,25 ($T = 2 \dots 400$ K) an der Perkolationsschwelle $P_c = 0,5$ an. Für größere Nickelpartikel verschiebt sich der Übergang von $\alpha = 0,5$ auf

$\alpha = 0,25$ zu höheren Temperaturen [104]. Die Coulomb-Barriere ist weiterhin vernachlässigbar klein, da der mittlere Abstand zwischen den Partikeln noch keinen Einfluss auf die Elektronenübertragung hat [105].

Für Füllgrade unterhalb der Perkolationsschwelle ($P < P_c$) ändert sich das Verhalten der Leitfähigkeit hin zum induziertem Tunneln (FIT, engl. fluctuation induced tunneling) [106]. T_1 repräsentiert die Energie, welche nötig ist, damit ein Elektron die dielektrische Barriere überwinden kann. Oberhalb der Temperatur T_0 wird der Ladungstransfer ausgelöst (Gleichung 20).

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{T_1}{T_0 + T}\right) \quad \text{Gleichung 20}$$

Je höher der Gehalt an Kohlenstoffnanoröhrchen ist, desto mehr gleicht sich der temperaturabhängige Verlauf der Leitfähigkeit dem des VRH-Mechanismus an [107]. Betrachtet man den Abstand und die Größe der Partikel unabhängig vom Einfluss der Temperatur, gilt für Komposite mit hohen Füllgraden ($r-2b \sim d \ll b$; d ist der Parameter für den Tunnelprozess) die klassische Beschreibung der Perkolationstheorie anhand von Leitungsprozessen im Komposit. Die Wahrscheinlichkeit σ des Tunnelns steigt, wenn der Abstand zwischen den Partikeln abnimmt und deren Größe b (und somit die Größe der Kontaktfläche) zunimmt (Gleichung 21) [108].

$$\sigma_{tun} \propto \exp\left(-\frac{r-2b}{d}\right) \quad \text{Gleichung 21}$$

Im dielektrischen Regime bei Konzentrationen unterhalb der Perkolationsschwelle ($p \ll p_c$) wird ein weiterer Übergang beobachtet. Hier findet das Tunneln durch die COULOMB-Barriere statt. Bei steigender Temperatur erhöht sich die Leitfähigkeit und nähert sich dem Wert für ein perkolatives Netzwerk an. Damit kann gezeigt werden, dass dieser Vorgang ebenfalls ein thermisch aktivierter Prozess ist [109]. All diese Prozesse bestimmen den Widerstand der Schicht, wenn sich die Partikel bzw. Cluster nicht in direktem Kontakt befinden. Infolge der unterschiedlichen Partikelgrößen und -abstände bildet sich ein makroskopisches Netzwerk aus unterschiedlichen und nicht konstanten Widerständen aus. Dies führt zu einer Verbreiterung (engl. „smearing“) der Perkolationsschwelle.

2.5.2 Leitfähige Polymerkomposite als sensitive Materialien für organische Lösungsmittel

Der sensorische Effekt der Kompositschichten beruht auf der Volumenänderung durch Quellung des Plasmapolymers im Lösungsmittel. Deshalb ist eine grundlegende Vorbetrachtung der Wechselwirkung zwischen polymerem Netzwerk und dem Lösungsmitteln erforderlich. Bringt man vernetzte Polymere in Kontakt mit organischen Lösungsmitteln, wird eine Quellung bzw. ein Entquellen induziert. Der Grad der Quellung ist von der Temperatur, der Netzkettenmolmasse und von der Art des Lösungsmittels abhängig. Thermodynamisch kann das System Lösungsmittel-Polymer durch die FLORY¹⁷-HUGGINS¹⁸-Theorie erklärt werden [110]. Dabei wird angenommen, dass sich das Volumen beim Mischen der beiden Phasen nicht ändert ($\Delta H_m \approx \Delta U_m$). Der FLORY-HUGGINS-Parameter beschreibt einen zusätzlichen Anteil ΔG_m^{rest} der GIBBS¹⁹schen Mischungsenthalpie ΔG_m , welcher die entropischen Einflüsse S_m^{comb} in realen Lösungen mit berücksichtigt (Gleichung 22, Gleichung 23 und Gleichung 24).

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{comb} + \Delta G_m^{rest} \quad \text{Gleichung 22}$$

$$\Delta G_m^{comb} = T \Delta S_m^{comb} = RT(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad \text{Gleichung 23}$$

$$\Delta G_m^{rest} = \Delta H - T \Delta S_m^{rest} = RT \chi \phi_B n_A \quad \text{Gleichung 24}$$

ϕ – Volumenbruch

n – Anzahl der Teilchen

Der Wechselwirkungsparameter χ ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel B und Polymer A. Anhand der Zahlenwerte kann die Mischbarkeit der Komponenten bzw. der Grad der Quellung vorhergesagt werden:

$\chi < 0 \rightarrow$ stärkere Wechselwirkungen in der Mischphase als im getrennten Zustand

$\chi > 0 \rightarrow$ schwächere Wechselwirkungen in der Mischphase als im getrennten Zustand.

¹⁷ Paul Flory (1910–1985), amerikanischer Chemiker

¹⁸ Maurice L. Huggins (1897–1981), US-amerikanischer Biochemiker

¹⁹ Josiah Willard Gibbs (1839- 1903);amerikanischer Physiker.

Der Wechselwirkungsparameter kann außerdem über die LAAR²⁰-HILDEBRAND²¹-Gleichung aus dem molaren Volumen des Lösungsmittels V_s und den Löslichkeitsparametern berechnet werden [111].

$$\chi = 0,35 + V_s/RT(\delta^P - \delta^S) \quad \text{Gleichung 25}$$

Stimmen die Löslichkeitsparameter von Polymer δ^P und δ^S Lösungsmittel überein, quillt das vernetzte Polymer maximal. Das Quellungsverhalten hochvernetzter Plasmapolymere ist noch wenig erforscht. Erst in den letzten Jahren wurden erste Versuche unternommen, die Adsorption von Lösungsmitteldämpfen anhand von Messungen mit Quarzmikrowaagen zu untersuchen. Die experimentell ermittelten Werte für χ der Plasmapolymere von Methylmethacrylat entsprechen annähernd ihren konventionell synthetisierten Analoga (Tabelle 5).

Tabelle 5: FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter für konventionell und im Plasma hergestelltes PMMA ($T = 30^\circ\text{C}$) [112]

Lösungsmittel	χ_{conv}	χ_{plasma}
Aceton	0,9	0,7
Hexan	1,7	1,1
Methanol	1,9	1,8
Wasser	2,6	3,2

Sensoren, deren sensitive Komponenten aus elektrisch leitfähigen Polymerkompositen aufgebaut sind, zeigen kapazitives oder ohmsches Verhalten. Dies ist abhängig von dem Abstand zwischen den Partikeln und der Dielektrizitätskonstante des Materials. Die sensorischen Eigenschaften der Schichten werden vom Material der Matrix bestimmt. Die Partikel dienen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit oder der effektiven Dielektrizitätskonstante des Materials.

Ausgehend von Modellrechnungen wurden folgende Anforderungen an die Struktur und die Bindungsverhältnisse im Komposit gestellt [113]:

- Die Matrix soll aus einem stark vernetzten Polymer bestehen.
- Der Füllstoff soll aus leitfähigen Nanopartikeln bestehen.
- Die Partikel sollen fest an die Polymerketten gebunden sein.
- Die Konzentration des Füllstoffes soll nah an der Perkolationsschwelle liegen,.

²⁰ Conrad Peter Laar (1853–1929), deutscher Chemiker

²¹ J.H. Hildebrand, amerikanischer Chemiker

Durch Absorption und Diffusion des organischen Lösungsmittels quillt die Polymermatrix des Komposites. Dadurch wird der Abstand zwischen den leitfähigen Partikeln vergrößert und die elektrische Leitfähigkeit sinkt. Dies ist besonders deutlich im Konzentrationsbereich nahe der Perkolationsschwelle ausgeprägt. Auf diesem Prinzip basieren Dampfsensoren aus leitfähigen Polymerkompositen. Als Füllstoff wird überwiegend Ruß verwendet. Die maximale Widerstands- bzw. Leitfähigkeitsänderung für diese Kompositen liegt bei Füllgraden deutlich über der Perkolationsschwelle [114, 115].

Tabelle 6: Übersicht leitfähiger Polymerkomposite als Sensoren für organische Lösungsmittel.

Füllstoff	Matrix	Analyt	Sensitivität des Widerstandes $(\Delta R/R)/t$ [s ⁻¹]	Füllgrad [wt%]
Ruß	Polybutylmethacrylat	Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Benzol, Methanol, Chloroform	$2,5 \cdot 10^5$	16 (PS 6 wt%)[114]
Ruß	Polystyrol	Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Benzol, Methanol, Chloroform, n-Butanon, Cyclohexan, Ethanol	$1,1 \cdot 10^2$ $\dots 3,8 \cdot 10^5$	9...10 (PS 3,4 wt%) [117]
Ruß	Polyisopren	Tetrahydrofuran, Xylen, Aceton, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorethan	0,2...1 (Tetrahydrofuran)	9...11[117]

Leitfähige Komposite aus Polymeren und Metallpartikeln zeigen ebenfalls eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Adsorption von Gasen. Dieses Verhalten beruht im Gegensatz zu perkolativen Systemen meist auf chemischen Reaktionen. Dabei kann die sensitive Wirkung sowohl von den Nanopartikeln als auch von der Polymermatrix ausgehen. So zeigen Schichten aus Kupferpartikeln und Phthalocyaniden sehr sensible Ansprechverhalten auf nitrose Gase [118]. Intrinsisch leitfähiges Polyanillin erhöht durch die Adsorption von Ammoniak seine Leitfähigkeit. Die eingelagerten Silberpartikel dienen zur Erhöhung der Grundleitfähigkeit um den apparativen Aufwand zur Signalaufzeichnung und Rauscheinflüsse zu minimieren [119]. Der Vorteil der Plasmapolymere als sensitive Materialien zur Detektion von organischen Lösungsmitteln ist die Variation der Polarität der Oberfläche bzw. des Bulk-Material durch Zugabe von Sauerstoff bzw. durch Einstellung der Beschichtungsparameter elektrische Leistung, Druck und Gasfluss. Die Modifikationen der Struktur sind auf nasschemischem Wege komplizierter. Außerdem ist mit den dünnen Schichten ein schnelleres Ansprechen des Sensors möglich. Allerdings ist bisher über Nanokomposite mit einer Matrix aus Plasmapolymere wenig bekannt.

3 Aufbau der Vakuumbeschichtungsanlage LB Nano

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vakuumbeschichtungsanlage zur Erzeugung von Nanokomposit-Schichten aus Plasmapolymer-Matrizen und metallischen Nanopartikeln komplett neu aufgebaut. Dazu war es erforderlich

- das Vakuumsystem
- die Einbauten in der Prozeßkammer
- die komplette Steuerung
- die Zuführung des Präkursors

komplett zu konstruieren, herstellen zu lassen und aufzubauen.

Folgenden Anforderungen soll das Gesamtkonzept genügen:

- Erzeugung von organischen/anorganischen Multischichten oder homogen verteilten Partikeln in polymerer Matrix
- Abscheidung von metallischen Nanopartikeln mit hoher Abscheiderate und variabler Größe
- Plasmapolymerisation mit geringer Fragmentierung des Monomers
- Druckbereich von 10^{-4} Pa bis 15 Pa für die simultanen Abscheideprozesse „Gasflusssputtern“ und „Plasmapolymerisation“
- Arbeitssicherheit (explosionsgeschützte Absaugung)
- Probenwechsel in partikelarmer Umgebung

Die technische Neuerung der sogenannten Laboranlage (LB) Nano ist die Kombination von plasma-aktivierter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) und einer speziellen physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD), dem Hohlkathodensputtern. Der Einsatz von Pumpsystemen und der Einbau von Blenden erlauben diese beiden Abscheideprozesse, trotz unterschiedlicher Anforderungen an Druck und Gasfluss, simultan zu betreiben. Zur Abscheidung von Nanopartikeln wird eine Gasflusssputterquelle (GFS) verwendet. Sie wird mit Gleichspannung und einer maximalen Leistung von 10 kW betrieben. Die Plasmapolymerisation zur Herstellung der Matrix erfolgt in einer sogenannten Linearquelle. Die elektrische Leistung wird kapazitiv und mit einer Frequenz von 60 MHz eingekoppelt. Beide Plasmaquellen sind auf beweglichen Flanschen auf den Stirnseiten der Kammer angebracht. Dies ermöglicht einen schnellen und unkomplizierten Ausbau der Plasmaquellen

sowie des Probenhalters zur Reinigung bzw. Wartung. Die Steuerung der Vakuumpumpen, Plasmaquellen und Massendurchflussregler ist in einem Schaltschrank installiert. Zur Erhöhung der Arbeitssicherheit und zum Schutz der Plasmaquellen wurden Interlok-Schalter an den stirnseitigen Flanschen angebracht. Damit soll verhindert werden, dass die Quellen bei geöffneter Kammer in Betrieb genommen werden.

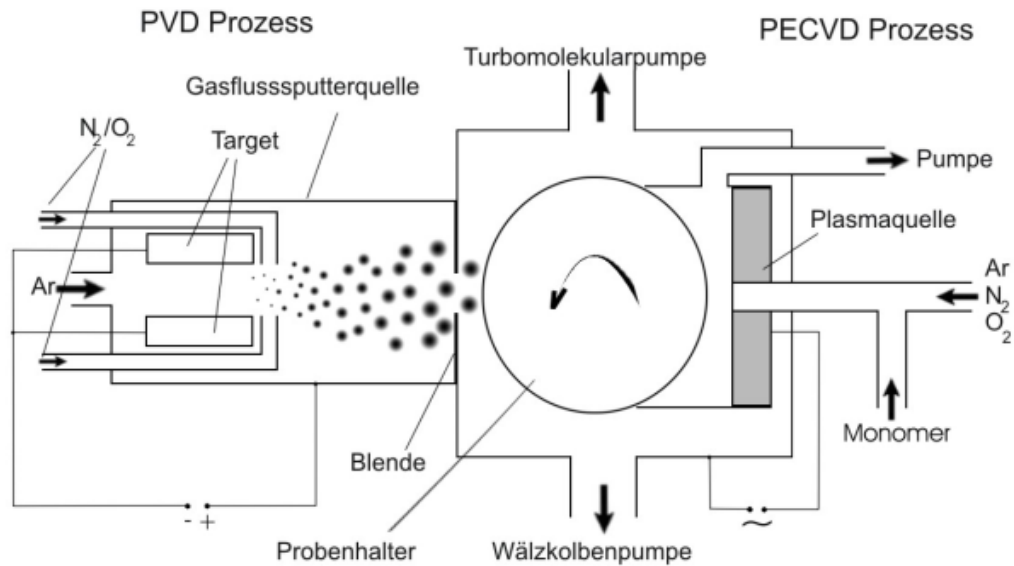


Abbildung 18: Prinzipskizze der Anordnung von Probenhalter, Plasmaquellen und Pumpentechnik

Aufgrund der hohen theoretischen Beschichtungsrate und der Geometrie beider Plasmaquellen ist ein Einsatz für großflächige Beschichtung (max. Substratbreite 100 mm, max. Substratlängen 1300 mm) möglich (Abbildung 19).

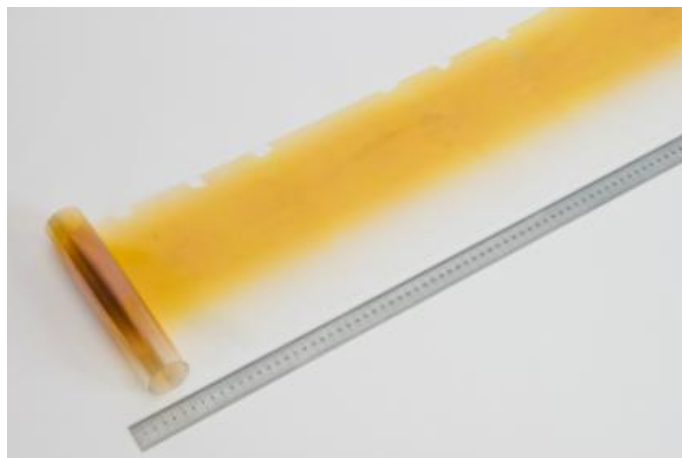


Abbildung 19: Schicht aus Silber-Plasmapolymerkomposit auf Polymerfolie

3.1 Grundprinzip der Anlage

Die Versuchsanlage LB Nano soll die gleichzeitige Beschichtung mit metallischen Nanopartikeln und Plasmapolymerschichten ermöglichen. Damit sich die beiden Abscheideprozesse nicht gegenseitig beeinflussen, werden die Plasmaräume der Quellen durch Blenden und den Probenhalter voneinander getrennt. Dieser ist mittig in der Kammer angeordnet und wird mit Hilfe eines Drehmotors (LENZE GmbH) bewegt. Dabei kann er kontinuierlich mit definierter Geschwindigkeit gedreht werden bzw. vier unterschiedliche Stellungen im Winkel von 90° anfahren. Die Steuerung erfolgt über eine Regeleinheit (EVS 9231-ES, LENZE GmbH) und einen Magnetschalter. Dadurch ist es möglich die Schichtdicke über die Drehgeschwindigkeit des Probenhalters einzustellen. Des Weiteren können Wechselschichten aus Plasmapolymere und Metallen sowie Einzelschichten aus homogenen Polymerkompositen mit variablen Schichtdicken abgeschieden werden. Neben der wechselseitigen Beschichtung mit Plasmapolymere und Nanopartikeln sind noch zwei weitere Prozessschritte möglich. Der Einbau eines Infrarotstrahlers dient zur Trocknung der Substrate oder zur thermischen Nachvernetzung der Polymere. Die zylindrische Plasmakammer (Durchmesser 600 mm, Länge 700 mm, Volumen 1972 l) kann bis auf 70°C beheizt werden, um Adsorbate von der Kammerwand zu entfernen. Diese Verunreinigungen können anschließend mit Hilfe der Pumpen abgesaugt werden. Die beweglichen, stirnseitigen Flansche sind auf Schienen gelagert und nehmen jeweils eine Plasmaquelle sowie den Probenhalter auf. Die Aufbauten werden im Abschnitt Plasmaquellen genauer beschrieben. Der Probenwechsel erfolgt auf der Seite der GFS unter einer Flow Box (Abbildung 20). Diese erzeugt eine laminare Luftströmung von oben nach unten, damit keine kontaminierte Luft in den Arbeitsbereich hineingelangen kann. Durch die Verwendung von verschiedenen Filtern wird die Reinheitsklasse ISO 6 nach DIN EN ISO 14644-1 erreicht.²² Die beiden Abscheideprozesse erfordern aufgrund der verschiedenen Gasdurchsätze unterschiedliche Druckniveaus. Aus diesem Grund sind drei Pumpstände an der Beschichtungsanlage installiert. Dabei werden jeweils Kombinationen aus zwei Pumpen verwendet, um hohe Saugleistungen bei niedrigem Druck zu realisieren bzw. die Pumpen vor Überhitzung durch eine hohe Gasdichte zu schützen. Die hohen Gasmengen von 1...5 slpm²³ während des Sputterns mit der GFS werden mit einer Wälzkolbenpumpe (EH2600, Edwards Inc.) in Kombination mit einer Drehschieberpumpe (E2M 275S,

²² 26-minütige Messung (Stand 05.05.2008) mit opt. Partikelzähler (Abakus, Klotz GmbH, Deutschland)

²³ Ein Standardliter pro Minute entspricht 1000 cm³ bei T = 0°C und p = 1013,25 hPa

Edwards Inc.) mit entsprechend hoher Saugleistung im Druckbereich von 10...100 Pa abgesaugt. Ein schnelles Abpumpen der Kammer auf 10^{-2} Pa ist ebenfalls möglich. Während des PECVD-Prozesses werden niedermolekulare Gase gebildet, welche hochreaktive und explosive Gemische bilden können.



Abbildung 20: Vakuumbeschichtungsanlage LB Nano

Deshalb ist die Kombination aus einer Wälzkolbenpumpe (WKP 500 AS, Pfeiffer Vacuum GmbH) und einer vorgelagerten Drehschieberpumpe (UniDry 050-4, Pfeiffer Vacuum GmbH), welche mit Stickstoff gespült und extra gedichtet sind, nötig. Außerdem benötigen sie keine Schmiermittel für den Betrieb und erreichen das benötigte Saugvermögen bei dem Prozessdruck von 4...15 Pa. Reaktive Atmosphäregase initiieren unerwünschte Nebenreaktionen im Plasma und verändern damit die Abscheideraten der Partikel und des

Polymers sowie deren Eigenschaften. Deshalb muss die Kammer vor den Prozessen konditioniert werden. Um die geforderten Drücke im Ultrahochvakuumbereich zu erreichen, wird eine Turbomolekularpumpe (TPH 1600, Pfeiffer Vacuum GmbH) eingesetzt. Diese erreicht einen minimalen Druck von 10^{-4} Pa (Tabelle 7).

Tabelle 7: Pumpstände der LB Nano

Pumpstand	Saugleistung [m ³ /h]	Enddruck [Pa]
Gasflusssputtern	1900 (bei 30 Pa)	10^{-1}
Grundvakuum	4320 (bei 0,1 Pa)	10^{-4}
PECVD-Prozess	490 (bei 10 Pa)	5

Eine Überwachung des Druckes ist wichtig, um die Funktion von Pumpen, Ventilen und Plasmaquellen zu gewährleisten. Je nach Druckbereich geschieht das mit Drucksensoren unterschiedlicher Bauart (Tabelle 8).

Tabelle 8: Drucksensoren

Typ	Modell	Messbereich [Pa]
Pirani	APG –M-NW16 ST/ST, Edwards Inc.	$10^4 \dots 0,1$
Penning	AIM-S-NW25, Edwards Inc.	$10 \dots 10^{-6}$
kapazitive	600 Barocel, Edwards Inc.	$0 \dots 10^5$
Messröhren	MKS 127A, MKS Instruments Inc.	$10^{-3} \dots 0,1$

Durch die Verwendung von Druckschaltern wird gewährleistet, dass der PECVD-Prozess nur bis zu einem maximalen Druck von 5000 Pa betrieben werden kann. Dies verhindert die Überhitzung der Linearquelle. Die Zufuhr der jeweiligen Prozessgase erfolgt über thermische Massendurchflussregler (Unity Inc., MKS Instruments), welche auf die jeweiligen Gase (Stickstoff, Sauerstoff, Argon) kalibriert sind. Falls hygroskopische oder oxidationsempfindliche Proben hergestellt werden, kann die Kammer mit Stickstoff belüftet werden. Aus Sicherheitsgründen ist eine Bruchplatte installiert, welche bei Überdruck platzt. Damit soll das plötzliche Aufspringen der beweglichen Seitenflansche bei Überdruck in der Kammer verhindern. Des Weiteren sind zusätzliche Sicherheitsvorrichtungen vorgesehen. An den beweglichen Flanschen der Kammer und an den Türen der Schaltschränke sind Türschalter angebracht, welche die Stromzufuhr beim Öffnen sofort unterbrechen. An den Pumpleitungen befinden sich ebenfalls Drucksensoren. Diese sind wichtig zur Erkennung von Leck's oder für die Diagnose von Pumpenschäden.

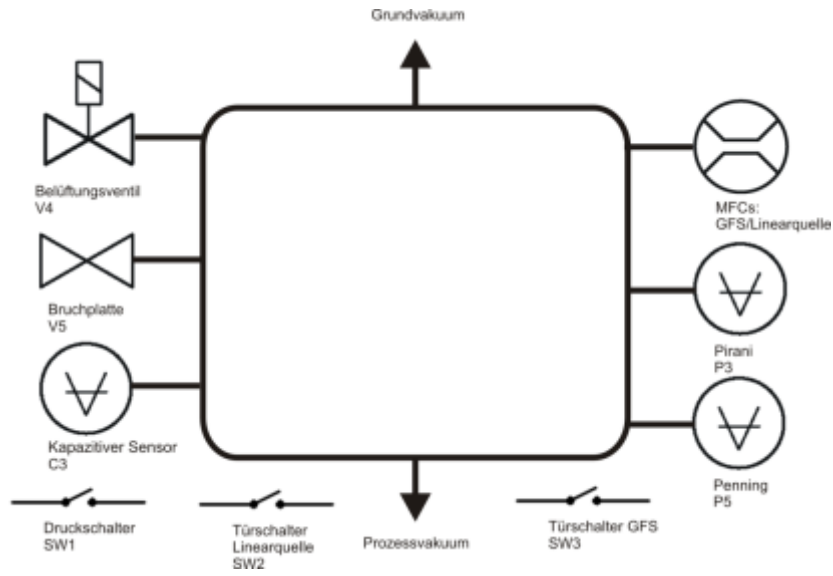


Abbildung 21: Vakuumschema der Prozesskammer

3.2 Innenausbau der Kammer

Der Probenhalter sowie die Halterung der Linearquelle mussten neu entwickelt und konstruiert werden. Das Ziel war es, einen zylindrischen Probenhalter zwischen beiden Plasmaquellen zu positionieren (Abbildung 22). Der Sinn dieser Anordnung ist es, eine räumliche und vakuumtechnische Trennung der beiden Abscheideprozesse zu erreichen, um diese individuell regeln zu können. Daher mussten die Halterung und der Probenhalter an die Linearquelle und die Vakuumkammer angepasst werden. Den Bau übernahmen Werkstätten der Technischen Universität Dresden und des Fraunhofer Institutes für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP Dresden. Als Konstruktionssoftware wurde das Programmpaket SolidWorks® 2007 in der Studentenversion verwendet.

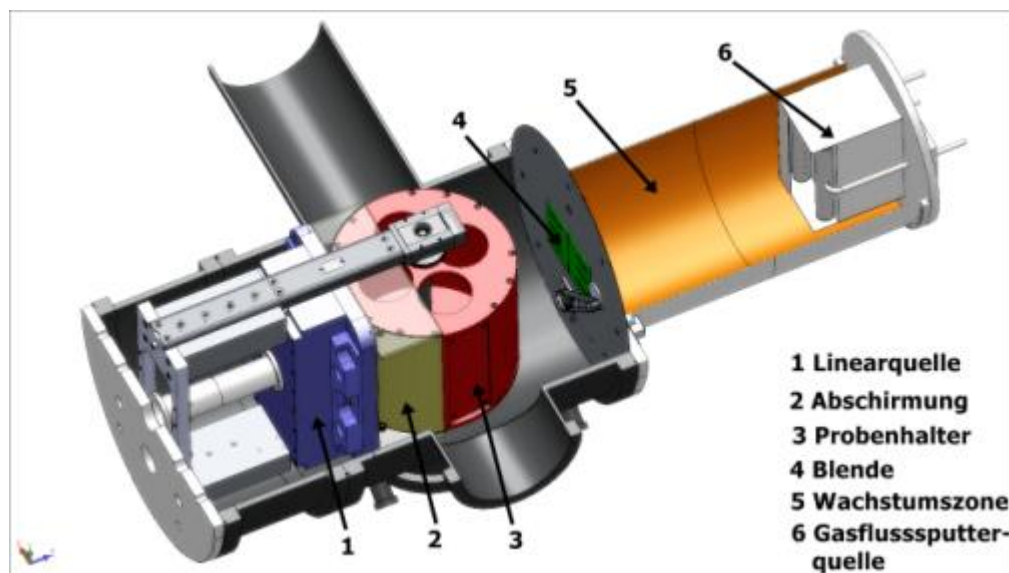


Abbildung 22: Querschnitt der wesentlichen Innenausbauten in der Beschichtungsanlage LB Nano Probenhalter

Folgende Anforderungen mussten bei der Konstruktion beachtet werden:

- Hohlräume sollen vermieden werden bzw. mit möglichst großen Entlüftungsöffnungen versehen sein, um einen geringen Strömungswiderstand beim Auspumpen der Kammer zu ermöglichen.
- Adsorbierter Wasserdampf bzw. Gase lösen sich nur langsam von der Oberfläche. Daher wird der Enddruck durch deren Dampfdruck bestimmt. Die Oberflächenrauheit der sich im Vakuum befindlichen Teile soll daher klein sein.

- Auf die Verwendung von Kunststoffen soll verzichtet werden, da diese einen gewissen Gehalt an Restmonomeren und Lösungsmitteln haben, welche ausdampfen können.
- Fette und Öle als Schmiermittel haben einen zu hohen Dampfdruck und sind aus diesem Grund im Vakuum zu vermeiden.
- Es sollen Flachsubstrate mit den maximalen Abmessungen Länge 340 mm x Breite 100 mm x Stärke 2 mm verwendet werden können.
- Ein Entkoppeln vom Antrieb soll ohne manuelle Eingriffe möglich sein.
- Die Drehzahl soll stufenlos von 0...50 U/min einstellbar sein, um Einzelschichten oder Multilagen-Schichten zu erzeugen.
- Vier statische Positionen sollen angefahren werden können.

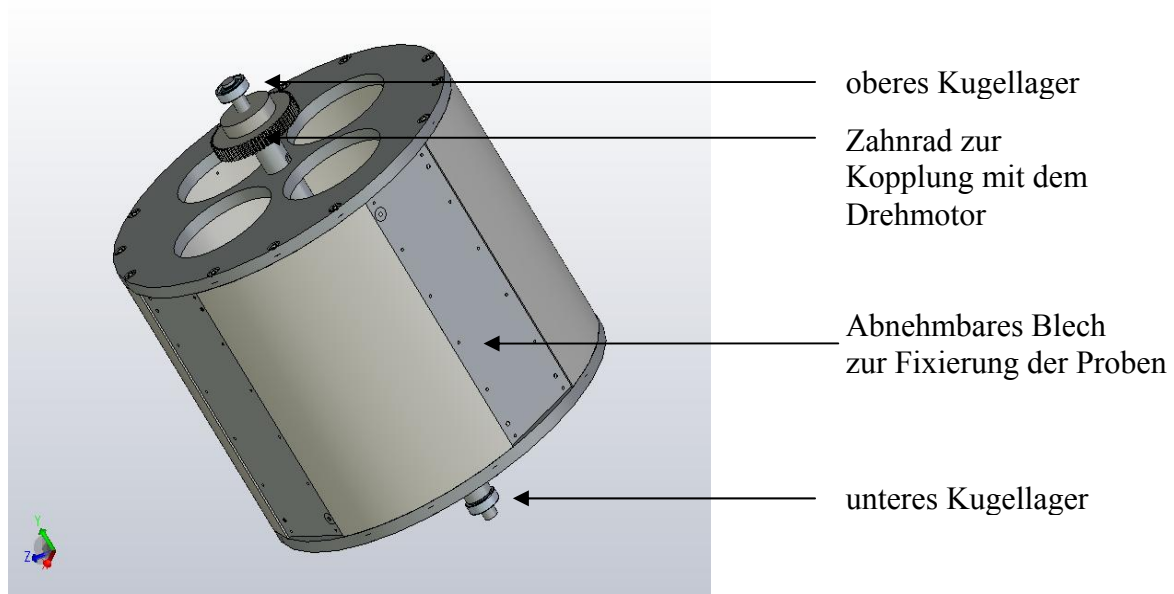


Abbildung 23: Probenhalter

Als Probenhalter wurde ein Hohlzylinder mit vier gegenüberliegenden Vertiefungen gewählt (Abbildung 23). Darin können Flachsubstrate unterschiedlicher Geometrien und bis zu einer Breite von 100 mm und einer Länge von 340 mm auf abnehmbaren Blechen befestigt werden. Dadurch ist es möglich, simultan vier verschiedene Prozessschritte zu betreiben. Um einen perfekten Rundlauf trotz hoher Temperaturunterschiede zu garantieren, wurden eine relativ große Wandstärke von 18 mm und ein größtmöglicher Durchmesser von 400 mm gewählt. Der Probenhalter wird über eine Achse in zwei offenen Kugellagern geführt und ist über ein Zahnrad an den Antrieb gekoppelt. Das verwendete Material Aluminium senkt das

Gewicht und die Kosten der Bearbeitung. Die Welle wurde mit Klemmrings an den perforierten Deckplatten fixiert, die auf dem Hohlzylinder geschraubt sind.

Damit der Probehalter schnell ausgebaut werden kann, ist er zusammen mit der PECVD-Plasmaquelle an einem beweglichen Deckelflansch fixiert. Dies ermöglicht das Herausfahren der kompletten Einheit (Abbildung 24).

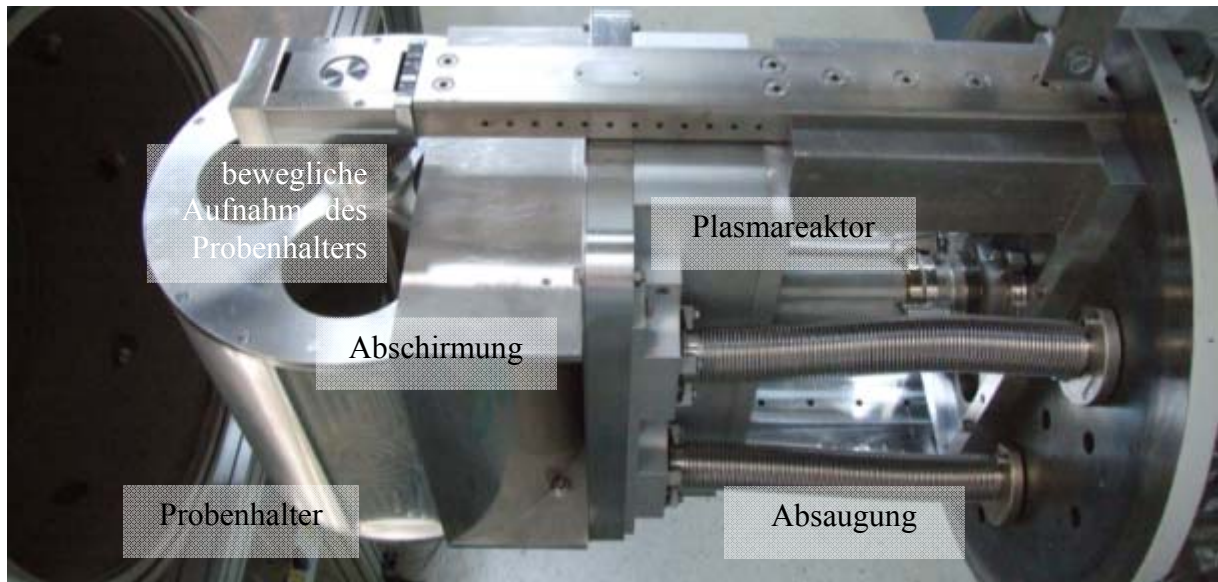


Abbildung 24: Probehalter und Linearquelle

Für reproduzierbare Schichten sind konstante Plasmabedingungen, wie zum Beispiel die räumliche Ausdehnung, unerlässlich. Deshalb muss der Plasmaraum durch eine Abschirmung aus dünnem Aluminiumblech begrenzt werden. Das Blech wird durch eine Nut stabilisiert und auf die Deckplatte der Linearquelle aufgeschraubt (Abbildung 25). Die Außenseite des rotierenden Probehalters wird im stationären Betrieb ungleichmäßig beschichtet. Um dennoch im kontinuierlichen Drehmodus den Abstand zur Abschirmung konstant zu halten, ist eine schwimmende Lagerung auf Teflonschienen erforderlich (Abbildung 26). Die Trommel wird durch Federn in Richtung Plasmaquelle gegen vier Kugellager gedrückt. Diese sind an den Abschirmblechen montiert und laufen auf den Deckelflanschen des Probehalters (Abbildung 25).

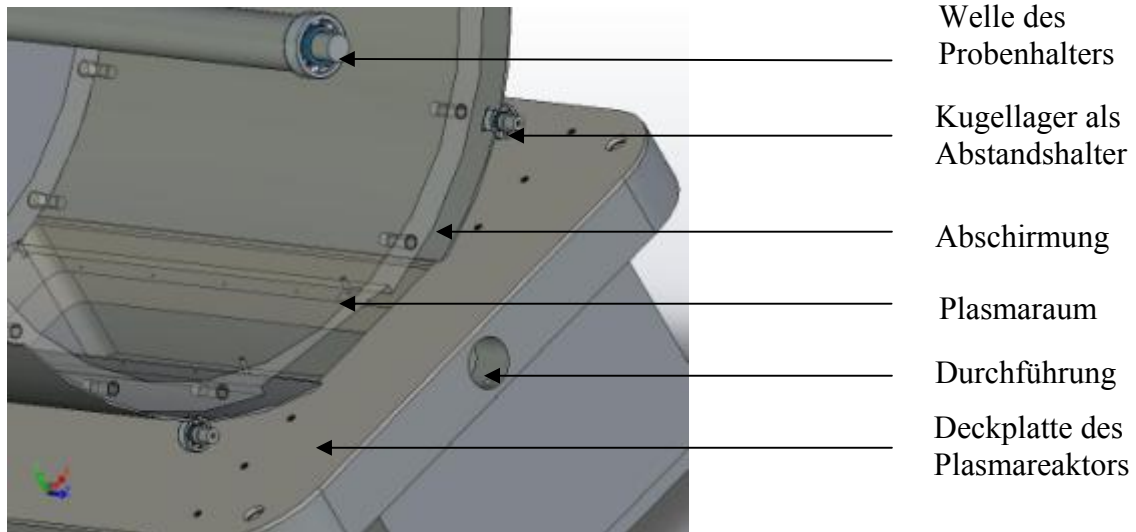


Abbildung 25: Probenhalter (transparent dargestellt) mit Abschirmung und Linearquelle

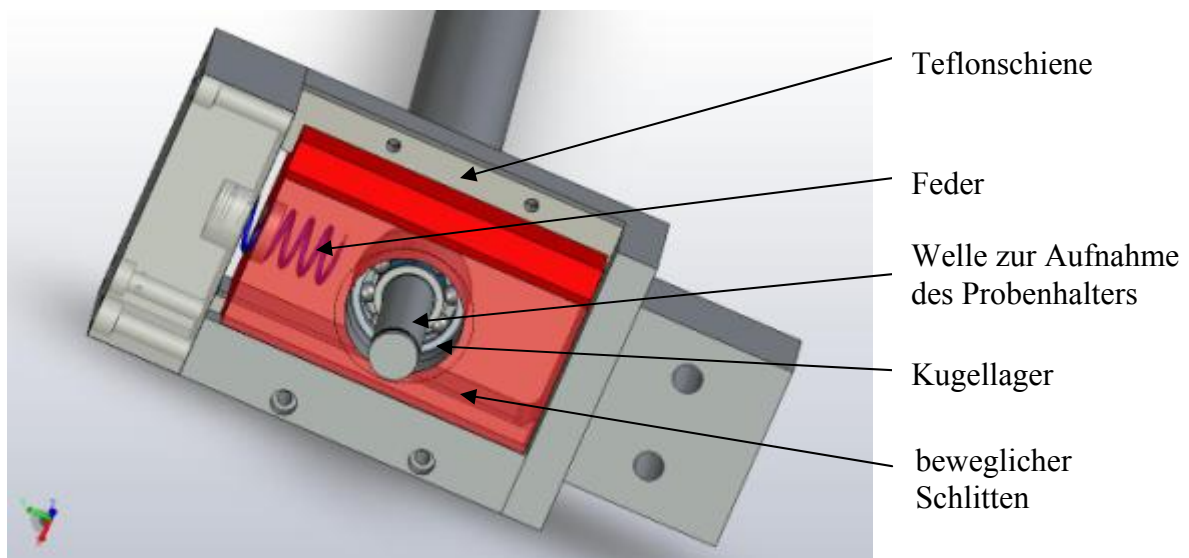


Abbildung 26: schwimmend gelagerte Wellenaufnahme

Die Welle wird durch trockene, offene Kugellager geführt und ist mittels Zahnrädern an den Drehmotor gekoppelt. Dieser ist von oben auf die Kammer geflanscht und kann über eine Steuerung die vier verschiedenen Positionen anfahren oder drehzahlregelt im Dauerbetrieb laufen. Die Gesamtübersetzung zwischen Motor und Probenhalter wird durch zwei Getriebe auf 1: 173,8 eingestellt. Die Proben können im Dauerbetrieb pro Umlauf zwischen 8,4 s und $8,9 \cdot 10^{-3}$ s mit den jeweiligen Prozessen beschichtet werden. Um eine gegenseitige Verunreinigung der Plasmaquellen zu vermeiden, ist eine Blende in der Kammer montiert.

Linearquelle (PECVD-Prozess)

Die 60 MHz - Linearelektrode ist eine Einzelanfertigung der FAP GmbH Dresden und besteht aus einem Reaktorraum mit einer V-förmig vertieften Elektrode. Sie besteht aus Aluminium und zusätzlich Teflon zur Isolierung der Elektrode (Abbildung 27). Das Plasma bildet sich zwischen der HF-Elektrode und dem auf Masse liegenden Substrathalter aus.

Die Linearquelle mit V-förmigen Einsatz hat folgende Abmessungen:

Länge: $L = 340 \text{ mm}$

Breite: $B = 100 \text{ mm}$

Elektrodenfläche: $A_e = 533 \text{ cm}^2$

Reaktorvolumen: $V_R = 1972 \text{ cm}^3$

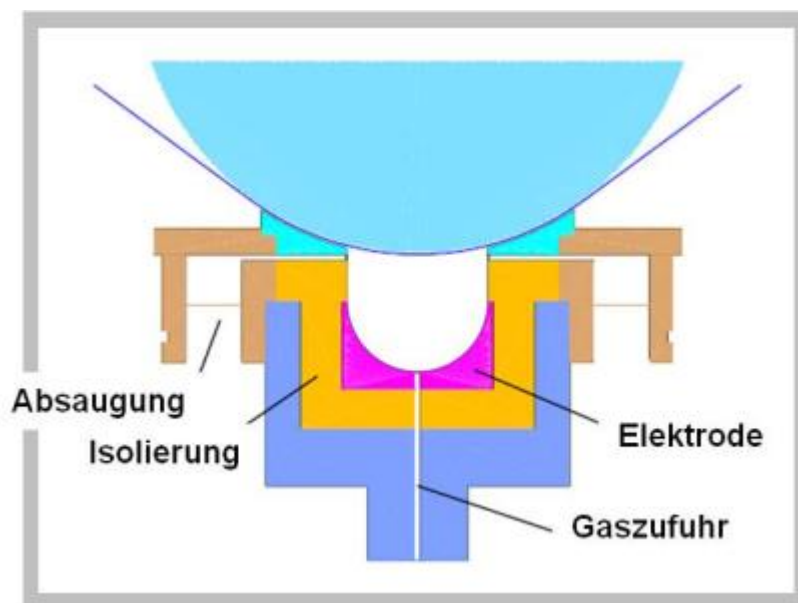


Abbildung 27: *Querschnitt der Linearquelle mit Probenhalter*

Die Einspeisung des Monomer-Argon-Gemisches erfolgt zentral über mehrere Öffnungen in der HF-Elektrode. Die Absaugung erfolgt in unmittelbarer Nähe zum Substrat. Dadurch wird der Entladungsbereich des Plasmas sauber definiert und die Strömungsverhältnisse des Präkursor-Trärgas-Gemisches festgelegt, so dass eine größtmögliche Menge an plasma-aktivierten Spezies zur Abscheidung beitragen kann.

In die Deckplatte der Linearquelle wurden Löcher mit 28 mm Durchmesser gebohrt. Durch diese können Langmuir-Sonden oder Optiken zur Charakterisierung des Plasmas geführt werden. Der Druck im Plasmaraum wird mit einem kapazitiven Baratron-Drucksensor (MKS 627BX01MDC1B, MKS Instruments Inc.) gemessen und mit einem Pendelventil (Typ 65 -

DN 100, VAT Vacuumvalves AG) geregelt (Abbildung 28). Das Ventil ist über ein digitales Bedienelement stufenlos regelbar. Der Innendurchmesser beträgt 100 mm.

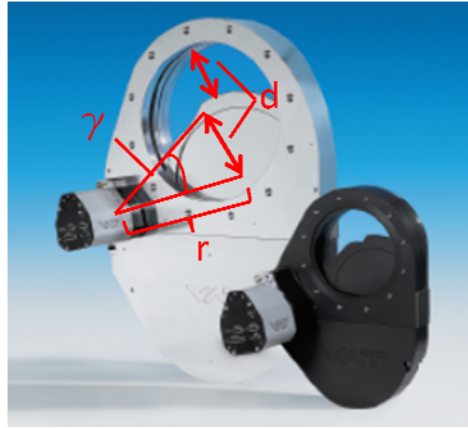
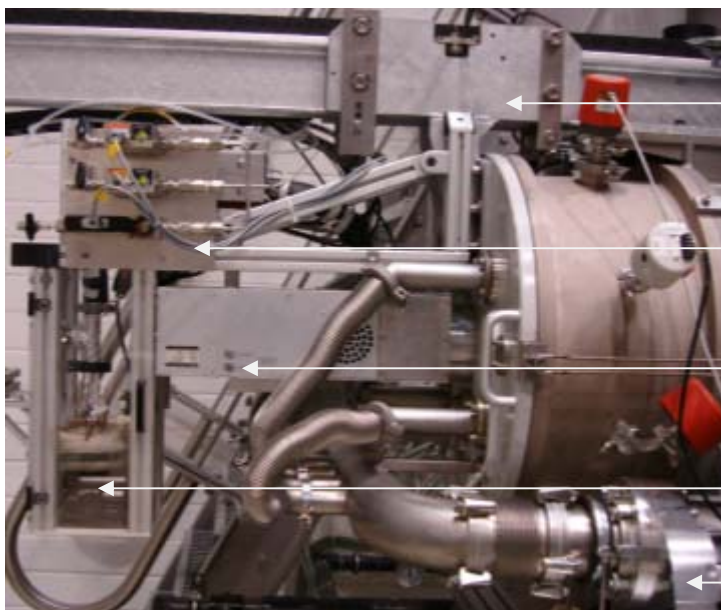


Abbildung 28: Pendelventil der Firma VAT; d symbolisiert die charakteristische Größe des Ventils, den Ventilöffnungsspalt

Es kann ein definierter Druck im Bereich von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ bar eingestellt werden. Die durch einen 60MHz-HF-Generator (COMDEL CPS-1001, Comdel Inc.) zugeführte Leistung ist aufgrund der Elektrodengeometrie auf 300 W begrenzt. Der Generator kann extern gepulst oder im Dauermodus betrieben werden. Die Impedanz des Plasmas wird mit einer Matchbox (VM 0450W-ICP2MHz, FAP GmbH) dem Senderausgang von 50Ω angepasst.

Monomerzufuhr

Die Monomere werden in einem Glaskolben verdampft und über beheizte Leitungen dem Plasmareaktor zugeführt.



- ← beweglicher Schlitten
- ← Zufuhr der Prozessgase
- ← Matchbox
- ← Vorratsgefäß für Monomere
- ← Pendelventil

Abbildung 29: Matchbox und Monomerzufuhr des PECVD-Reaktors

Die Regelung übernimmt ein thermischer Massendurchflussregler (MFC; Unit 7300, Celerity Inc., USA), welcher auf Hexamethyldisiloxan (HMDSO) kalibriert ist. Eine Umrechnung des Massenflusses f für andere Monomere ist problemlos möglich, wenn man die isobare Wärmekapazität C_p ihres Dampfes kennt (Tabelle 9).

$$f_1 = \frac{C_{p1}}{C_{p2}} \cdot f_2 \quad \text{Gleichung 26}$$

Die elektronische Steuereinheit des MFC ist für eine maximale Temperatur von 50°C ausgelegt.

Tabelle 9: Umrechnungsfaktoren der eingesetzten Monomerdämpfe

Monomer	Molmasse [g/mol]	C_p (313K) [J/molK]	Faktor (C_{p1}/C_{p2})
Methylmethacrylat	100,11	174,44	1,27
Pyrrol	67,09	71,60	3,10
Octan	114,38	199,00	1,11
3-Methylbutadien	68,12	106,60	2,08
Styrol	104,15	125,99	1,76
HMDSO	162,38	221,67	1,00

Gasflusssputterquelle

Die Gasflusssputterquelle (GFS) wurde vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST in Braunschweig entwickelt. Die Geometrie der Quelle ermöglicht den Einbau von zwei Targets, welche aus unterschiedlichen Materialien bestehen können. Diese sind auf Bondplatten montiert und werden an der Rückseite mit Wasser gekühlt. Die hohe Plasmadichte zwischen den Targets ermöglicht hohe Sputterraten. Der Einlass von Reaktivgas in die Plasmazone (Abbildung 30) ist so angeordnet, dass die einströmenden Reaktivgasteilchen vom Strom des Arbeitsgases mitgerissen werden. Damit wird Verunreinigung der Targets minimiert. Das Reaktivgas ermöglicht die oberflächliche Funktionalisierung der Cluster. Die Quelle wird von einem DC- Sputtergenerator (Pinnacle 10 kW, Advanced Energy) mit einer Leistung von maximal 10 KW versorgt. Die Gase werden über thermische Massendurchflussregler dosiert.

Eine Schwenkblende verhindert das Verschmutzen von Substrat und Kammer beim Einsputtern der Targets.

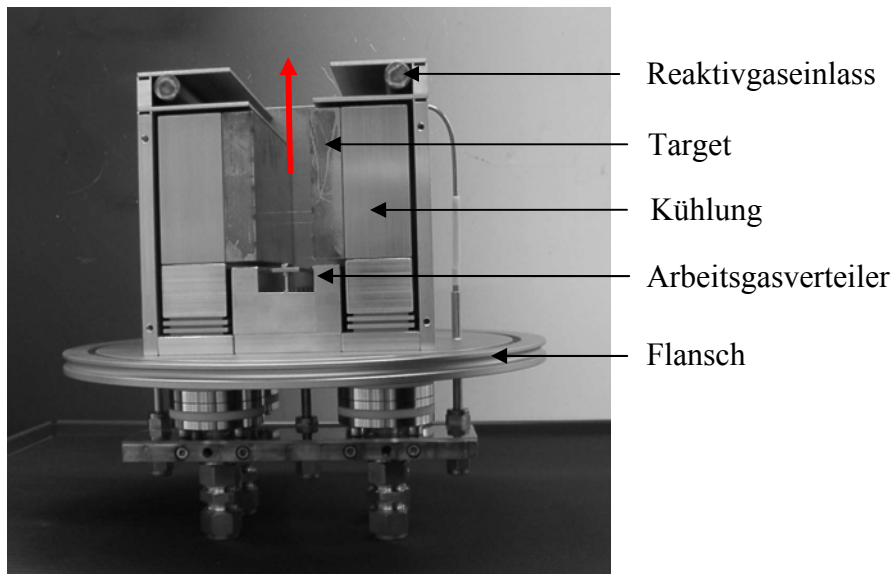


Abbildung 30: Querschnitt der GFS (Pfeil gibt die Fließrichtung des Arbeitsgases an)

Um Gasfluss und Druck unabhängig voneinander einstellen zu können, wurde ein Schmetterlingsventil (QSB 100, Edwards) in die Pumpleitung eingebaut (Abbildung 31). Die Öffnung wird über einen Drehknopf geregelt, der in 16 Schritte unterteilt ist. Dadurch kann die Saugleistung der Wälzkolbenpumpe variiert werden. Um die Druckdifferenz zwischen Wachstumszone und Vakuumkammer zu regeln, wurde eine verstellbare Blende installiert (Abbildung 31).



Abbildung 31: verstellbarer Blendenspalt (links) und Schmetterlingsventil (rechts)

4 Prozessentwicklung des Hohlkatodensputterns und der Plasmapolymersation

Neben dem Neuaufbau der Vakuumbeschichtungsanlage LB Nano und ihrer vakuumtechnischen Charakterisierung ist die Analyse der Abscheidemechanismen von Silbernanopartikeln und verschiedenen Plasmapolymere ein weiterer Bestandteil dieser Dissertation. Anhand von Untersuchungen der Schicht- und Partikeleigenschaften sowie der Bedingungen im Plasma sollen die Plasmapolymersation mit der 60 MHz-Plasmaquelle sowie die Bildung von Partikeln in der Gasflusssputterquelle grundlegend untersucht werden. Darauf aufbauend werden Komposite aus Silberpartikeln und Plasmapolymere aus den Präkursoren Methylmethacrylat (MMA), 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) und Vinylbenzen (Styrol) als Schichten mit homogener Partikelverteilung abgeschieden. Dabei wird die Funktionalität entweder von der polymeren Matrix (z. B. Sensitivität auf mechanische Kräfte oder Lösungsmittel) oder den Silberpartikeln (antibakterielle Eigenschaften) bestimmt.

Zur Charakterisierung der jeweiligen Plasmaquellen wurden diese unter unterschiedlichen Bedingungen betrieben. Dafür ist eine Variation folgender Parameter notwendig:

- zugeführte Leistung
- Druck / Druckdifferenz
- Gasfluss

Durch die Änderung von Ventilstellungen in den Pumpleitungen sowie Spaltbreiten in den Blenden kann der Druck und das Strömungsverhalten im Plasmaraum unabhängig voneinander eingestellt werden. Die zugeführte Leistung hat einen Einfluss auf die Energiedichte im Plasma und somit auf die Reaktionsmechanismen. Sie kann durch die Spannung und das Verhältnis von An- und Auszeit im gepulsten Modus variiert werden. Der Gasfluss wurde über Massendurchflussregler (MFC) eingestellt.

4.1 Charakterisierung der Gasflusssputterquelle (GFS)

Die GFS ist eine lineare Hohlkathodenquelle. Dieser Quellentyp wurde ursprünglich entwickelt, um Metalle bzw. Metallverbindungen mit einer hohen Rate und geringer Teilchenenergie großflächig abzuscheiden [50, 125]. Aufgrund des gerichteten Stromes des Trärgases durch das Plasma hin zum Substrat ist es möglich, Nanopartikel mit einer hohen Abscheiderate und definierter Größe abzuscheiden [50, 52, 121]. Durch die Variation von elektrischer Spannung (bzw. elektrischer Leistung), Druck in der Aggregationszone und Fluss des Arbeitsgases Argon kann die Ladungsträgerdichte im Plasma und somit die Sputterausbeute beeinflusst werden (siehe Kapitel 2.4.1). Dadurch verändern sich die Dichte von zerstäubten Teilchen und deren kinetische Energie. Zusätzlich werden die Abscheidungsrate und die Größe der Partikel durch weitere Beschleunigung bzw. Dichtefluktuations infolge von Druckunterschieden an Blenden sowie Verlängerung der Flugstrecke zum Substrat bestimmt. Diese komplexen Zusammenhänge werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

4.1.1 Analyse der Plasmabedingungen

Wie im Kapitel 3.1 erläutert, ist die GFS über einer Röhre an die Vakuumkammer angeflanscht. Der Druck in dieser sogenannten Aggregationszone wird durch den Leitwert des Blendenspaltes variiert und ist im Bereich der verwendeten Flüsse des Arbeitsgases Argon konstant (Abbildung 32).

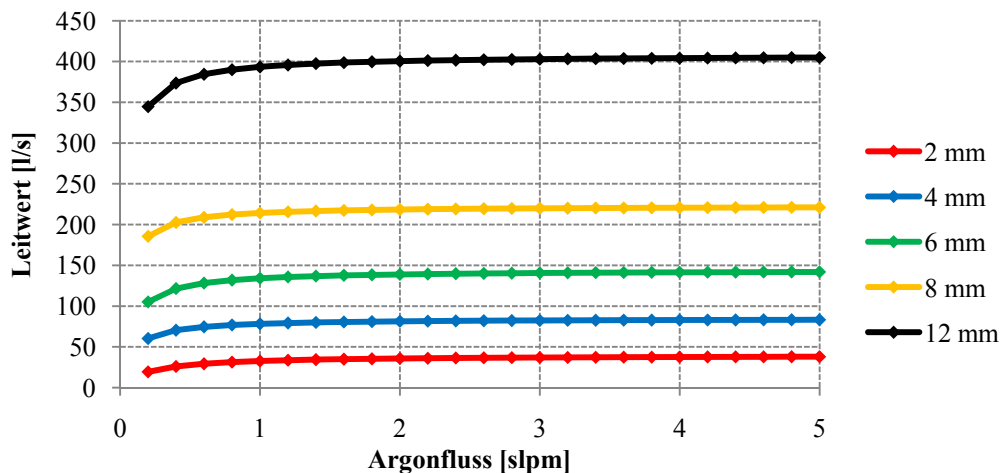


Abbildung 32: Leitwert von Blendenspalten mit unterschiedlichen Spaltbreiten

Die Strom-Spannung-Charakteristik der DC-Spannungsversorgung zeigt für alle Gasflüsse eine annähernd lineare Abhängigkeit. Da die Einstellung der Blende und des Pendelventils konstant gehalten wurden, verhält sich der Druck direkt proportional zum Gasfluss. Bei geringem Druck kann man von zwei getrennten anormalen Glimmentladungen an beiden Kathoden (Targets) ausgehen (siehe Kapitel 2.4.1.2). Die Plasmaimpedanz ist aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte größer, was die Stromstärke bei höheren Leistungen begrenzt. Erst ab einem Druck von 90 Pa ist der Spannungsanstieg weniger drastisch und die U/I-Kennlinie ähnelt der einer normalen Glimmentladung. Infolge des Pendeleffektes (siehe Kapitel 2.4.1.2) kommt es zu einer verstärkten Sekundärionisation [122]. Die steigende Anzahl an Ladungsträgern erhöht den Stromfluss. Des Weiteren zeigt sich eine stärkere Abhängigkeit vom Druck als von der Strömungsgeschwindigkeit des zugeführten Trägergases Argon (Abbildung 33).

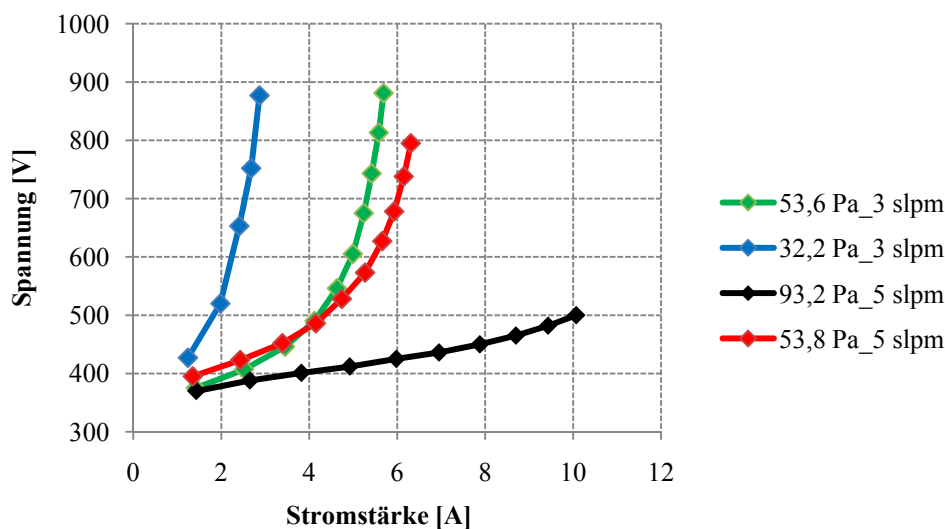


Abbildung 33: Strom-Spannungs-Diagramm der Gasflusssputterquelle (GFS) (6 mm Blendenspalt)

Dies lässt vermuten, dass die Ladungsträgerverluste aus der Hohlkathode in erster Linie durch (druckabhängige) Diffusion verursacht werden und nicht durch die (geschwindigkeitsabhängige) Gasströmung [120]. Zur Untersuchung der Entladungsbedingungen im Plasma, wie zum Beispiel die Elektronentemperatur T_e bzw. die Elektronendichte N_e , ist die Messung mit einem Emissionsspektrometer geeignet. Die Grundlage dieser passiven Analyseverfahren ist das intensive Leuchten der Plasmen, was auf der Anregung der Partikel (Atome, Ionen, Moleküle) durch Wechselwirkung mit hochenergetischen Teilchen (Elektronen, Ionen, Photonen) und anschließender spontaner Emission zurückzuführen ist [123]. Gegenüber der Langmuir-Sonde wird das Plasma nicht beeinflusst. Allerdings sind Emissionsspektren nur dann aussagekräftig, wenn sich die

Entladung im generellen oder lokalen thermischen Gleichgewicht befindet. Aufgrund der vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen im elektrischen Feld ist es daher erforderlich, die spezifischen Gleichgewichte zu betrachten (Tabelle 10, siehe Kapitel 2.1). Eine energetische Trennung von Materie und Strahlung ist die Grundvoraussetzung für die Beschreibung eines lokalen thermischen Gleichgewichtes. Infolge des ständigen Transportes von geladenen Teilchen aus der Plasmazone der GFS heraus bzw. von ungeladenen Argonatomten in die GFS hinein, wird das Plasma als ionisierend betrachtet [124]. Die MAXWELL-Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen wird nicht durch die Ionen bzw. Neutralteilchen beeinflusst, da die Massen sich zu sehr unterscheiden ($m_e \ll m_i$).

Tabelle 10: Gleichgewichte in nichtthermischen Plasmen (A_l – Atom im Grundzustand; A_u – Atom im angeregten Zustand; A_p – Atom in Energieniveau p , E_p – Ionisationsenergie; E_{lu} – innere Energie)

MAXWELL-Gleichgewicht	$X + Y \leftrightarrow X + Y$ $E_x + E_y \leftrightarrow (E_x + \Delta E) + (E_y - \Delta E)$	Übertragung von kinetischer Energie E zwischen Partikeln
BOLTZMANN-Gleichgewicht	$X + A_l + (E_{lu}) \leftrightarrow X + A_u$	Anregung und Abregung
SAHA- Gleichgewicht	$X + A_p + (E_p) \leftrightarrow X + A_p^+ + e^-$	Ionisation und Rekombination
PLANCK- Gleichgewicht	$A_u \leftrightarrow A_l + h\nu$ $A_u + h\nu \rightarrow A_l + 2h\nu$	Absorption und spontane bzw. stimulierte Emission

In diesen sogenannten 2T-Plasmen²⁴ dominieren Elektronen die Stoßprozesse [8]. Diese Bedingungen erlauben die Annahme, dass die Plasmatemperatur durch die Elektronentemperatur ersetzt werden kann. Unter der Annahme, dass die Elektronen sich im lokalen thermischen Gleichgewicht befinden und nur sie zur Anregung durch Stoßprozesse beitragen, gilt die BOLTZMANN-Verteilung für die Besetzungswahrscheinlichkeit angeregter Zustände von Atomen, Ionen oder Molekülen [9]. Dies ist für ionisierende 2T-Plasmen erfüllt wenn die Plasmadichte hoch ($N_p > 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) und die Plasmatemperatur moderat ($T_l \sim T_e > 2,5 \text{ eV}$) ist [124]. Literaturwerten zur Folge ist dies für die GFS ($N_p \sim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [131]; $T_e = 2 \dots 5 \text{ eV}$ [126]) erfüllt. Durch die Berechnung N_e aus T_e für einfach ionisierte Gase nach Griess (Gleichung 27) [127] müssen für $T_e = 2 \dots 3 \text{ eV}$ Elektronendichten von $N_e = 1,3 \cdot 10^{12} \dots 1,6 \cdot 10^{12} \text{ eV/cm}^3$ erreicht werden, um die Bedingung für ein generelles thermisches Gleichgewicht zu erfüllen.

²⁴ 2T bedeutet unterschiedliche Temperaturen T_e und T_l . 2T-Plasmen sind demzufolge nichtisotherme Plasmen.

$$N_e \geq 3,9 \times 10^{17} z^7 \left(\frac{kT_e}{z^2 E} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Gleichung 27

z – Ladung
E – kinetische Energie

Um das PLANCK-Gleichgewicht zu erfüllen, wird angenommen, dass die Emission spontan und unter Abgabe eines Photons erfolgt. Daher werden zur Berechnung nur Intensitäten von einfach angeregten Zuständen mit einer kurzen Lebensdauer verwendet. In einem stossdominanten Plasma kann sich lokal ein Gleichgewicht einstellen, in dem ein Ionisationsgleichgewicht (SAHA-Gleichung) vorliegt, die angeregten Zustände gemäß der BOLTZMANN-Verteilung besetzt sind und alle Teilchen einer MAXWELL-Verteilung mit einer Temperatur gehorchen. Anhand dieser Annahmen und Bedingungen kann die Elektronentemperatur mittels der BOLTZMANN-Gleichung (Gleichung 28) aus den Intensitäten I_{kl} von angeregten Argonatomen und -ionen berechnet werden [128].

$$I_{kl} = QhA_{kl}N \frac{g_k}{B(T_e)\lambda_{kl}} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T_e}\right)$$

Gleichung 28

Q	Konstante
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum $4,1356 \cdot 10^{-15}$ eV s
λ_{kl}	Wellenlänge des emittierten Photons [m]
A_{kl}	Übergangswahrscheinlichkeit [s^{-1}]
N	Dichte der Atome im Grundzustand [m^{-3}]
g_k	Statistisches Gewicht des oberen Energieniveaus
$B(T_e)$	Partitionsfunktion (Normalisierungskonstante für die BOLTZMANN-Verteilung)
E_k	Energie des oberen Niveaus [eV]
k_b	BOLTZMANN-Konstante $8,6173 \cdot 10^{-5}$ eV K ⁻¹

Die Elektronentemperatur kann nun nach Umformen von Gleichung 28 graphisch aus dem Anstieg der Gerade ermittelt werden (Gleichung 29).

$$\ln\left(\frac{I_{kl}\lambda_{kl}}{A_{kl}g_k}\right) + \text{konst.} = -\frac{E_k}{k_B T_e}$$

Gleichung 29

Hierfür trägt man die Werte $\ln(I_{kl}\lambda_{kl}/A_{kl}g_k)$ für mehrere Emissionslinien gegen die Energie E_k des oberen Niveaus auf. Genügen die Besetzungswahrscheinlichkeiten der BOLTZMANN-Verteilung, liegen alle Werte auf einer Geraden. Die Steigung der Geraden ist indirekt proportional zu der Elektronentemperatur bzw. der thermischen Energie $k_b T_e$. Zur Minimierung des Fehlers wurden im Emissionsspektrum neun verschiedene, möglichst freistehende und intensive Linien ausgewählt. Dies erleichtert die Auswertung, da eine

zeitaufwendige Peakentfaltung entfällt. Die Werte der Kennzahlen sowie die Wellenlänge der Emissionslinien sind der NIST²⁵-Datenbank entnommen (Tabelle 10) [129].

Tabelle 11: Kennzahlen der angeregten Zustände von Argonatomen (Ar I) und Argonionen (Ar II)

Spezies	λ_{kl} [nm]	A_{kl} [s ⁻¹]	g_k	E_k [eV]
Ar I	335,09	$1,8E+08$	6	24,83
Ar I	351,44	$1,4E+08$	6	22,79
Ar I	385,06	$3,9E+07$	4	19,97
Ar I	420,07	$9,7E+05$	7	14,5
Ar II	737,21	$1,9E+06$	9	14,76
Ar II	750,38	$4,5E+07$	1	13,5
Ar II	763,51	$2,5E+07$	5	13,17
Ar II	801,48	$9,3+06$	5	13,10
Ar II	811,53	$3,3+07$	7	13,08

In der Abbildung 35 sind ein Emissionsspektrum und die dazugehörige graphische Auswertung der Elektronentemperatur für die GFS dargestellt. Das Messverfahren optische Emissionsspektroskopie (OES) wird im Anhang, Kapitel 8.3 genauer beschrieben.

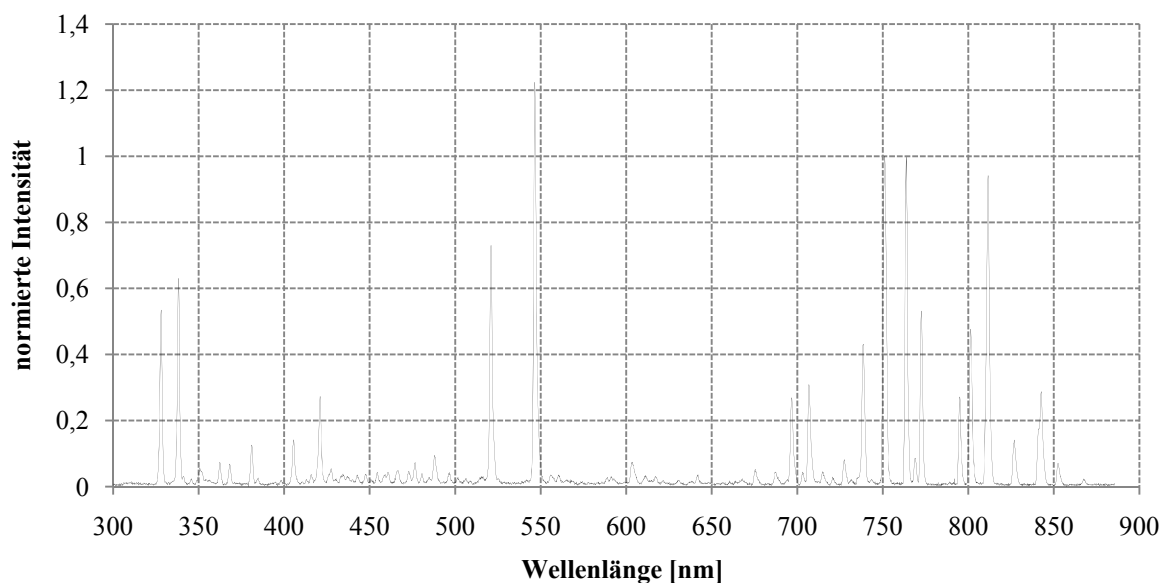


Abbildung 34: Emissionsspektrum von Argon ($P_{el} = 1 \text{ kW}$; $f_{Ar} = 1 \text{ slpm}$; $p_{Agg} = 70 \text{ Pa}$)

²⁵ NIST - National Institute of Standards and Technology, USA

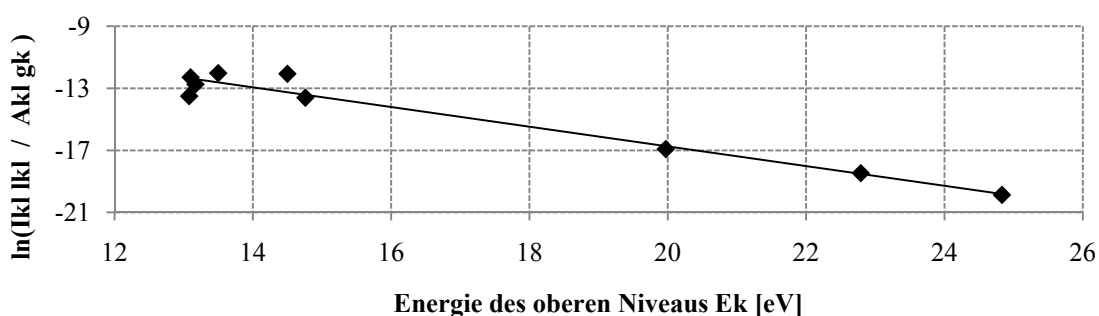


Abbildung 35: BOLTZMANN-Plot

Die graphisch aus den absoluten Intensitäten (Signalhöhe) der jeweiligen Emissionslinien ermittelten Elektronentemperaturen liegen im Bereich von zwei bis drei Elektronenvolt, was typisch für eine Hohlkathodenentladung ist [126, 130]. Da keine absoluten Werte von T_e bestimmt worden sind, wurde eine Fehleranalyse der kalkulierten Werte vorgenommen. Der Korrelationskoeffizient der linearen Regression R^2 gibt das Bestimmtheitsmaß der ermittelten Funktion wieder. Der Fehler des Anstieges und somit der Elektronentemperatur kann aus der Varianz der Reststreuung s_R^2 bestimmt werden (Gleichung 30) [131].

$$s_R^2 = \frac{(1 - R^2) \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{f} \quad \text{Gleichung 30}$$

Durch Multiplikation mit dem Freiheitsgrad $f = n-1$ wird der absolute Fehler der berechneten Werte y ermittelt. Die berechneten relativen Fehler der Elektronentemperatur liegen im Bereich von 5...12 %. Für die Annahme, dass ein lokales thermisches Gleichgewicht herrscht, wird in der Literatur eine relative Abweichung von $\pm 10\%$ angegeben [127]. Es lässt sich schlussfolgern, dass das Modell der BOLTZMANN-Verteilung besonders für geringe Gasflüsse verlässliche Werte liefert (siehe Kapitel 8.3, Tabelle 30 bis 37). Die OES-Messungen wurden mit dem Spektrometer USB4000-UV-Vis (Ocean Optics Inc.) in der positiven Säule der Glimmentladung in einem Abstand von 50 mm zur Quelle vorgenommen. Sie zeigen den typischen Verlauf bei steigendem Druck. Der Stoßquerschnitt nimmt aufgrund der größeren Teilchendichte zu und die Elektronen verlieren ihre kinetische Energie durch Stöße. Besonders bei einem Gasfluss von 3 slpm wird ein Sprung zwischen 55 und 77 Pa deutlich (Abbildung 36). Dieses Verhalten ist bei sehr geringen Gasflüssen nicht zu beobachten. Hier sind die Elektronentemperaturen im Vergleich zu denen bei 2 slpm leicht erhöht. Da das Plasma bei diesen Bedingungen noch nicht die gesamte Fläche des

Targets eingenommen hat, ist der Anteil an niederenergetischen Sekundärelektronen im Plasma verringert [120].

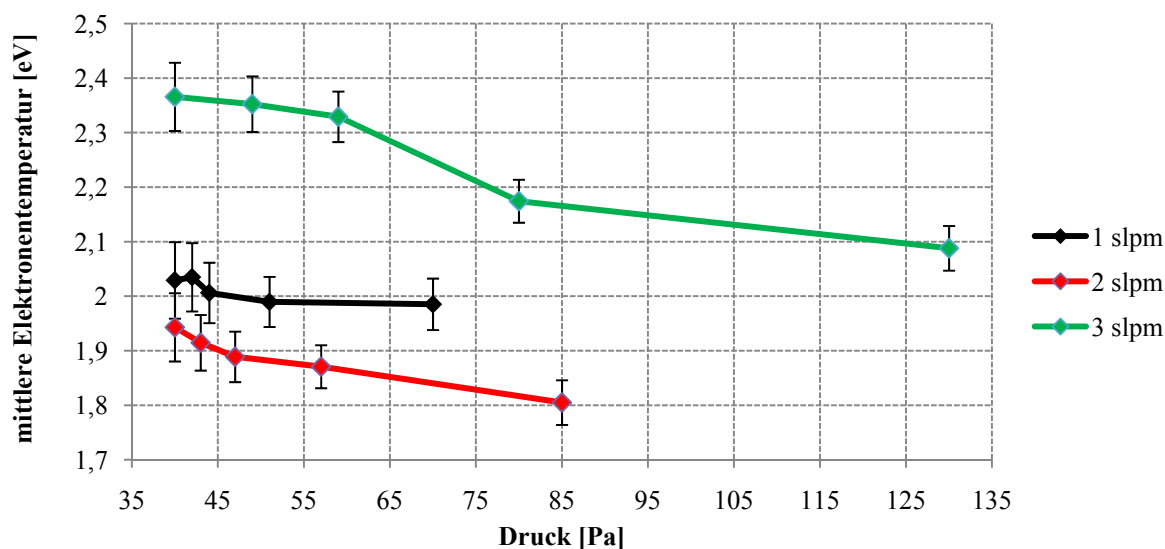


Abbildung 36: mittlere Elektronentemperatur in Abhängigkeit vom Druck in der Aggregationszone bei unterschiedlichen Gasflüssen (zugeführte elektrische Leistung $P_{el} = 3 \text{ kW}$)

Deren Emission steigt erst mit zunehmender Aufheizung der Targets [132]. Durch den Vergleich mit Literaturwerten und der U/I-Kennlinien (Abbildung 33) liegt die Vermutung nahe, dass sich die Glimmentladungen der beiden Targets erst oberhalb von 55 Pa und 2 slpm zu einer Hohlkathodenentladung überlagern (Abbildung 36). Durch den Pendeleffekt geben die Elektronen verstärkt ihre kinetische Energie an Argonatome ab und ionisieren diese [130]. Vergleicht man die mittleren Elektronentemperaturen bei unterschiedlichen Gasflüssen und konstantem Druck von 70 Pa, ist eine Umkehr der Proportionalität zwischen T_e und elektrischer Leistung erkennbar. Bis zu einem Gasfluss von 3 slpm wird die Zunahme an kinetischer Energie im elektrischen Feld zwischen den Kathoden nur unwesentlich gestört. Außerdem ist der Anteil an niederenergetischen Sekundärelektronen, welche aus dem Target durch Teilcheneinwirkung emittiert werden, gering. Steigt nun der Gasfluss weiter an, nimmt auch die Teilchendichte zu. Dadurch kommt der Pendeleffekt im verstärkten Maße zum Tragen. Die Temperatur der höherenergetischen Elektronen in der MAXWELL-Verteilung nimmt infolge der zunehmenden Beschleunigung im stärkeren elektrischen Feld zu. Demzufolge steigt die Dichte an Elektronen und Ionen infolge Stoß-Ionisation. Dies verstärkt die Emission von Sekundärelektronen aus dem Target durch hochenergetische Ionen und Photonen (siehe Kapitel 2.4.1.2). Bei hohen Leistungen und Gasflüssen verstärken sich diese Effekte gegenseitig, was zu einer erhöhten Konzentration an niederenergetischen Elektronen führt. Die MAXWELL-Verteilung wird breiter und die mittlere Elektronentemperatur sinkt (Abbildung 37).

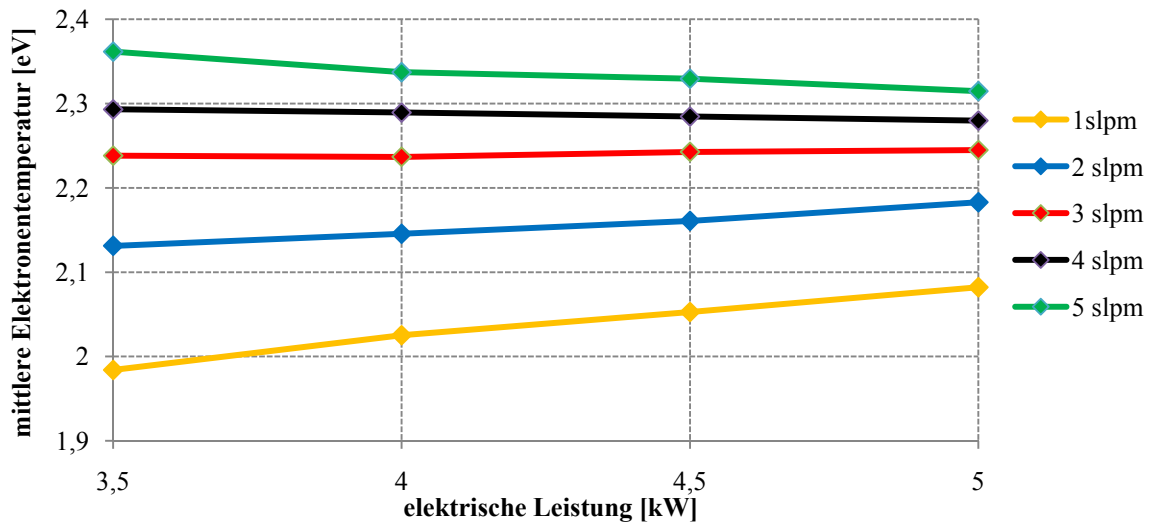


Abbildung 37: mittlere Elektronentemperatur für verschiedene Flüsse des Arbeitsgases Argon ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$), zur besseren Übersichtlichkeit sind keine Fehlerbalken eingezeichnet)

Damit die Elektronendichte unabhängig von T_e berechnet werden kann, müssen folgende Annahmen getroffen werden. Die Temperatur der an der Anregung beteiligten Elektronen befindet sich hochenergetischen Bereich der MAXWELL-Verteilung und ist von der Energie der Bulk-Elektronen unabhängig. Aufgrund der hohen kinetischen Energie regen sie die Argonteilchen bis auf 3p, 4p und 5p-Energieniveaus an. Außerdem besitzen diese Zustände deutlich längere Lebensdauern als 2p-Niveaus. Unter diesen Umständen erreicht die Verteilung der Kaskadenabregung ein Maximum und ist unabhängig vom Partialdruck des Gases bzw. der Spezies. Die Abregung erfolgt daher mit einer hohen Wahrscheinlichkeit über Besetzungstransferprozesse, welche von N_e abhängig sind [133, 134]. Der totale Ratenkoeffizient $Q_{\infty,p}(T_e)$ für ein p-Niveau mit $J = 0$ kann aus der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 31) berechnet werden.

$$Q_{\infty,p} = K_0(T_e)^{C_0} \exp\left(-\frac{E_0}{T_e}\right) \quad \text{Gleichung 31}$$

Die benötigten Konstanten K_0 , C_0 und E_0 sind Literaturwerte (siehe Kapitel 8.3, Tabelle 38) [135]. Die Berechnungen der Elektronendichte N_e erfolgt aus dem Intensitätsverhältnis der Emissionslinien von angeregten 5p und 3p-Zuständen des Trägergases Argon mittels Aktinometrie (Gleichung 32).

$$\frac{I_{\text{Ar}(3p)}}{I_{\text{Ar}(5p)}} = \frac{Q_{\infty,3p}(T_e)}{Q_{\infty,5p}(T_e)} \frac{\left(1 + \frac{N_e}{N_{eC,5p}}\right)}{\left(1 + \frac{N_e}{N_{eC,3p}}\right)}$$

Gleichung 32

I – Intensität der Emissionslinie im Spektrum

$Q_{\infty,p}(T_e)$ - totaler Ratenkoeffizient

Die berechneten Elektronendichten der GFS liegen generell höher als bei herkömmlichen Sputterquellen, da die Abscheideprozesse in anderen Druckbereichen ablaufen [130...139]. Vergleicht man die spektroskopisch bestimmten Werte mit Literaturwerten von Langmuirsonden-Messungen an Hohlkathoden mit ähnlichen Plasmabedingungen, so ist besonders im Druckbereich der Hohlkathodenentladung eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen [51, 126, 130, 139]. Die Elektronendichten N_e für den verwendeten Quellentyp liegen im Bereich von $1 \cdot 10^{12} \dots 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei Drücken von 50... 90 Pa [51]. Da bei den für die Berechnung verwendeten Literaturwerten keine Fehlergrenzen angegeben sind, bleiben die relativen Abweichungen ähnlich denen der Elektronentemperatur. In Abbildung 38 ist zu sehen, dass die Elektronendichte mit zunehmendem Druck kleiner wird. Dieser Abfall ist besonders deutlich bei Gasflüssen von 2...3 slpm, was mit den gut mit den druckabhängigen Verläufen der Elektronentemperatur in Abbildung 36 korreliert. Es wird deutlich, dass je geringer die Elektronentemperatur ist, desto weniger Argonatome werden ionisiert. Die für eine Hohlkathodenentladung typischen hohen Elektronendichten von Mindestens 10^{12} cm^{-3} werden nur bei 3 slpm Argon-Gasfluss erreicht. Infolge der geringeren Gasflüsse ist die Kühlung der Targets und der Ionen weniger effektiv.

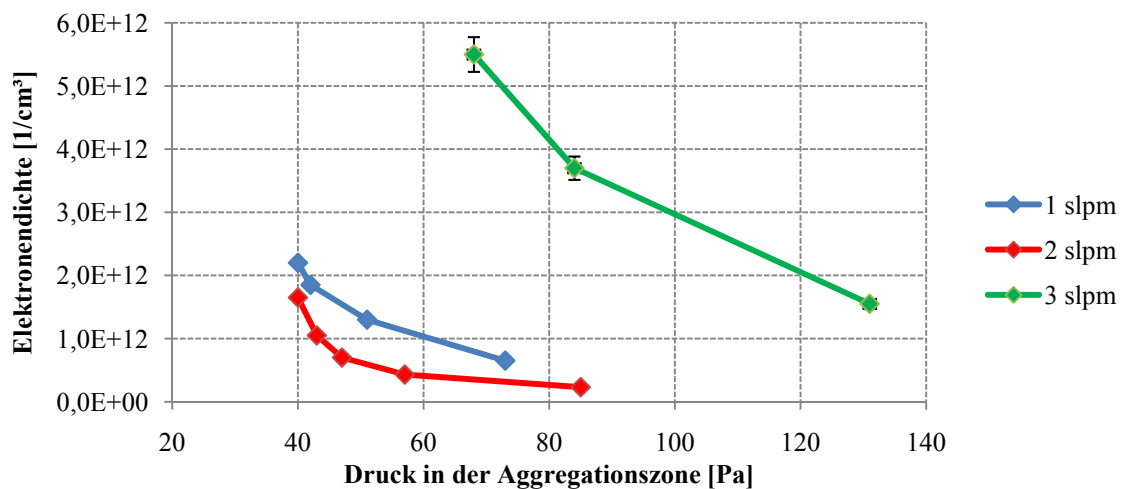


Abbildung 38: Verlauf der Elektronendichte bei steigendem Druck ($P_{el} = 1 \text{ kW}$)

Durch die ohmsche Aufheizung werden mit zunehmender Leistung vermehrt Sekundärelektronen emittiert. Diese niederenergetischen Elektronen erhöhen die Elektronendichte und senken gleichzeitig die Elektronentemperatur; womit das Verhalten bei einem Gasfluss von einem Standardliter pro Minute zu erklären ist (Abbildung 38). Die Annahme, dass sich die Hohlkathodenentladung erst ab einem Gasstrom von 3 slpm ausbildet, wird durch Abbildung 39 belegt. Hier zeigt sich ein starker Sprung in der Elektronendichte als Funktion der Leistung nur bei 2...3 slpm. Der Druck wurde bei dieser Messreihe konstant auf 70 Pa mittels der Blende und des Pendelventils eingestellt. Ferner ist dieser starke Anstieg leistungsabhängig. Ähnlich wie bei anderen Glimmentladungen gibt es hier eine Art Schwellspannung, ab der sich die Hohlkathodenentladung ausbildet. Diese beträgt ca. 550 V. Das Modell zur Berechnung der Elektronendichte versagt oberhalb von $N_e = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, aufgrund der druckabhängigen Näherung des Ratenkoeffizienten.

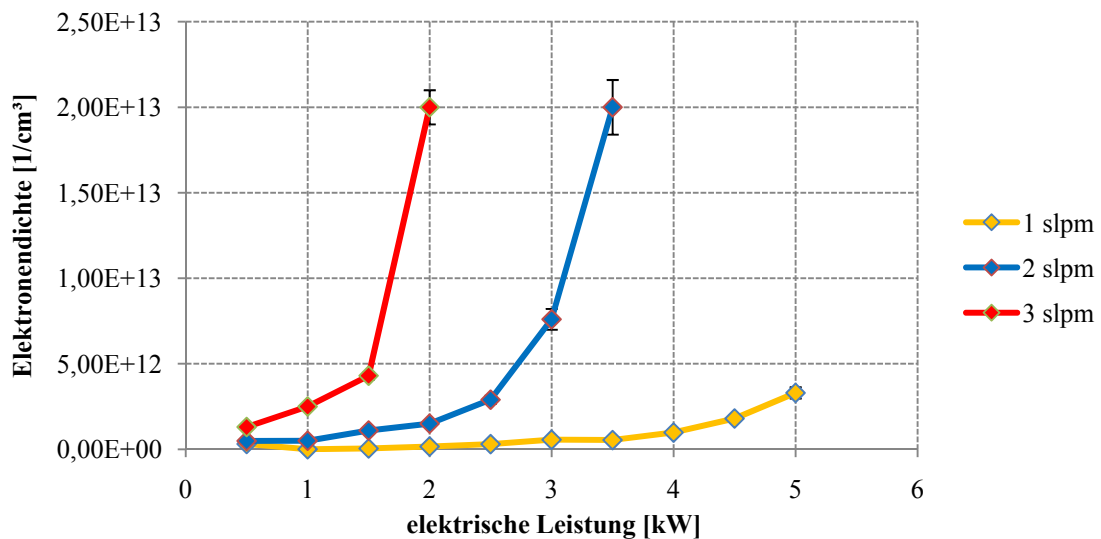


Abbildung 39: Elektronendichte in Abhängigkeit von zugeführten elektrischen Leistung P_{el} bei verschiedenen Gasflüssen ($p_{Agg} = 70 \text{ Pa}$)

Anhand der Intensitätsverhältnisse der Signale im Emissionsspektrum können deutlich höhere Elektronendichten bei steigender Leistung abgeschätzt werden. Durch die Quasineutralität gilt dies ebenfalls für die Ionendichte, was zu einer verstärkten Zerstäubung des Targetmaterials führt. Die erhöhte Konzentration an Silberpartikeln zeigt die steigende Intensität I der Silberlinie im Emissionsspektrum (Abbildung 35). Wieder wird deutlich, dass aufgrund der höheren Elektronen- bzw. Ionendichten bei höheren Gasflüssen die Intensitätszunahme ($\Delta I_{1\text{slpm}} = 0,7 \text{ kW}^{-1}$; $\Delta I_{5\text{slpm}} = 2,0 \text{ kW}^{-1}$) der Silberpeaks deutlicher ausfällt (Abbildung 40).

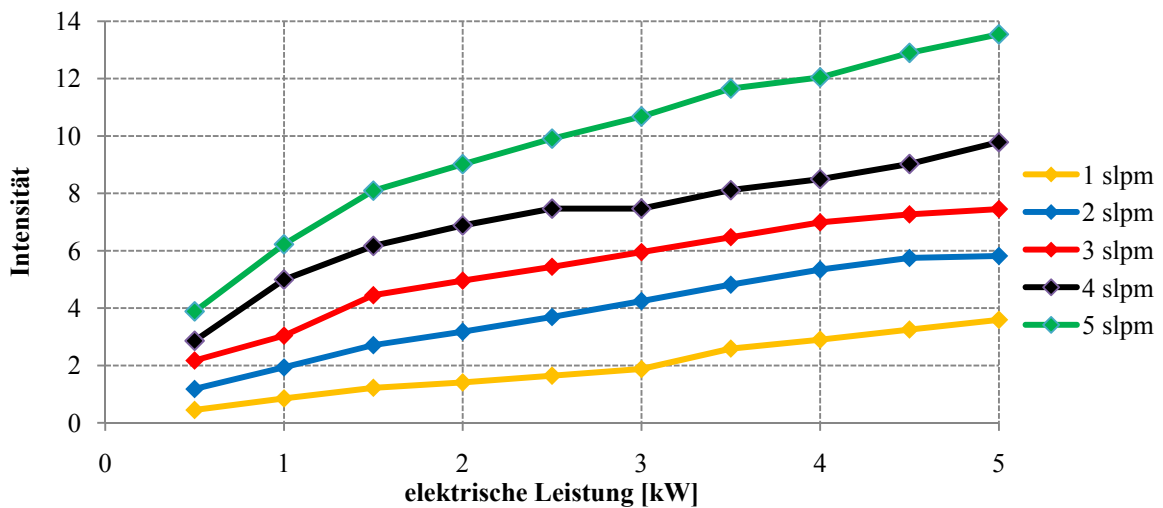


Abbildung 40: Intensität der Silberlinie ($\lambda = 546,6 \text{ nm}$) im Emissionsspektrum der Gasflusssputterquelle (GFS) (normiert auf Argon, $\lambda = 751,3 \text{ nm}$) bei 70 Pa

4.1.2 Abscheideraten der Quelle mit Silbertargets

Für eine kontrollierte Prozessführung sowie einer Abschätzung des Füllgrades der Komposite ist die Kenntnis der Abscheiderate wichtig. Diese wurde während des Abscheideprozesses mit einer Quarzmikrowaage bestimmt (siehe Kapitel 8.4). Um die abgeschiedene Masse an Silber exakt und reproduzierbar einstellen zu können, ist es entscheidend die Art und die Gewichtung der Einflussgrößen zu kennen. Die quantifizierte Bestimmung aller, am Prozess beteiligten Parameter ist allerdings äußerst aufwendig, so dass nach Lösungen gesucht wird, diese Charakterisierung zu vereinfachen. Ein wirkungsvolles Werkzeug dazu ist die statistische Versuchsplanung, welche das Ziel verfolgt, mit so wenig Versuchen wie möglich, den größten Informationsgewinn zu erzielen. Da die Beschichtungsrate eine direkte Proportionalität von Leistung, Gasfluss und Druck zeigt, ist die Anwendung von faktoriellen Versuchsplänen zur statistischen Auswertung zulässig (Abbildung 41) [131]. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung und -auswertung befindet sich im Anhang (siehe Kapitel 8.5). In Abbildung 41 wird ersichtlich, dass die elementaren Prozesse im Plasma nur bedingte Auswirkung auf die Performance der GFS haben. Im Wesentlichen wird die Beschichtungsrate durch die elektrische Leistung, den Druck in der Aggregationszone und den Gasfluss bestimmt.

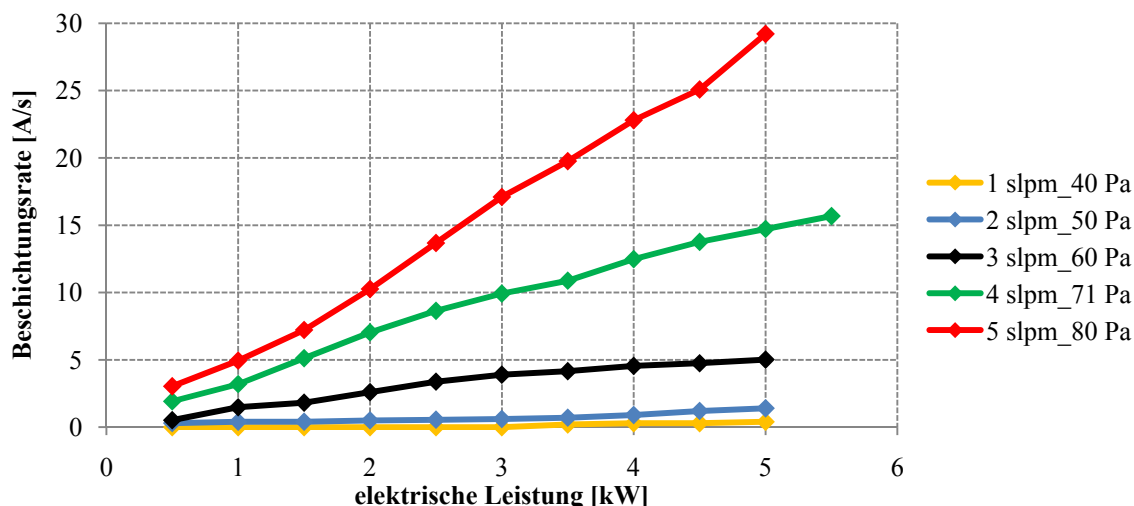


Abbildung 41: Beschichtungsrate der GFS mit Silbertargets

Es zeigt sich einmal mehr, dass die optimalen Betriebsmodi ab einem Druck von 70 Pa erreicht werden. Erst hier kann die zugeführte elektrische Leistung optimal in höhere Sputterausbeuten umgesetzt werden. Obwohl die Elektronendichten bei geringem Druck höher sind, führt dies nicht zu höheren Beschichtungsrate. Der Transport der zerstäubten Partikel zum Substrat hat einen ähnlich großen Einfluss. Dies zeigen die nahezu konstanten Beschichtungsrate bei 1...2 slpm. Erst ab einem Gasfluss von 3 slpm steigt die Beschichtungsrate mit zunehmender Leistung spürbar an. Die Auswertung des ersten Versuchs zeigt, dass weder mehrmaliges Spülen mit Stickstoff noch die Zeit des Einsputterns einen signifikanten Einfluss auf die Beschichtungsrate hat. Beides dient der Reinigung der Targets. Da Silber relativ korrosionsbeständig ist, bilden sich keine isolierenden Schichten auf der Oberfläche.

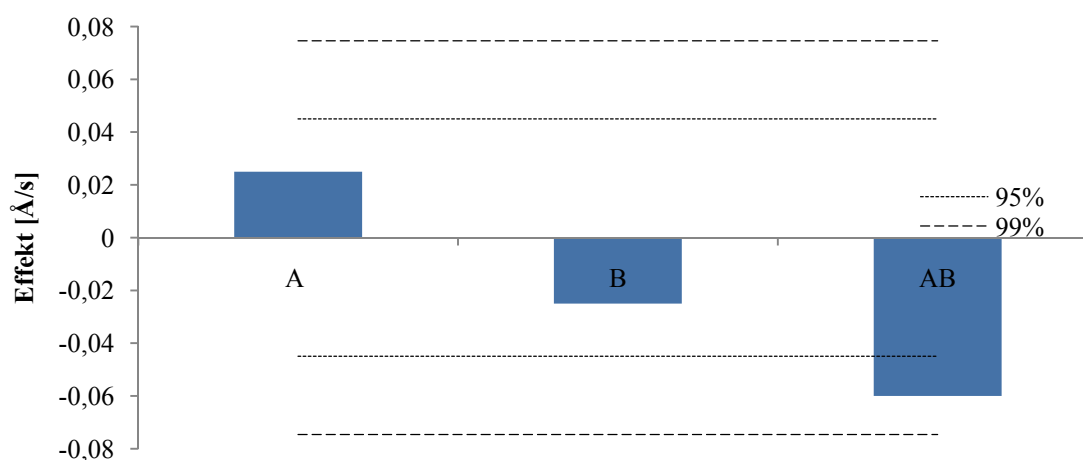


Abbildung 42: Signifikanz der Effekte des Versuchs I (A – Mehrfachspülung der Kammer mit Stickstoff; B – Einsputtern der Silber-Targets; AB – Kombination der beiden Faktoren)

Diese würden zu einer geringeren Sputterraten führen. Die Wechselwirkung beider Effekte ist indifferent, d.h. zur genauen Interpretation der Signifikanz sind weitere Versuchsreihen notwendig. Ungewöhnlich ist allerdings, dass die Wechselwirkung einen höheren Einfluss hat, als die Einzeleffekte (Abbildung 42).

Wie schon anhand der Abbildung 41 zu vermuten ist, hat der Fluss des Arbeitsgases Argon und dessen Wechselwirkung mit anderen Faktoren (AB, BC, ABC) den größten Effekt. Auch der Effekt der Ventilstellung (entspricht der Saugleistung) und deren Wechselwirkung mit dem Fluss des Arbeitsgases ist hochsignifikant. Durch die Erhöhung der Saugleistung wird der Druckunterschied zwischen Aggregationszone und Vakuumkammer vergrößert. Dies hat zur Folge, dass im Bereich der Blende zwischen Aggregationszone und Vakuumkammer ein Übergang von der KNUDSENströmung zu einer Kontinuumsströmung zu beobachten ist. Dadurch wird der Teilchentransport erhöht (siehe Kapitel 8.1.1, Abbildung 104).

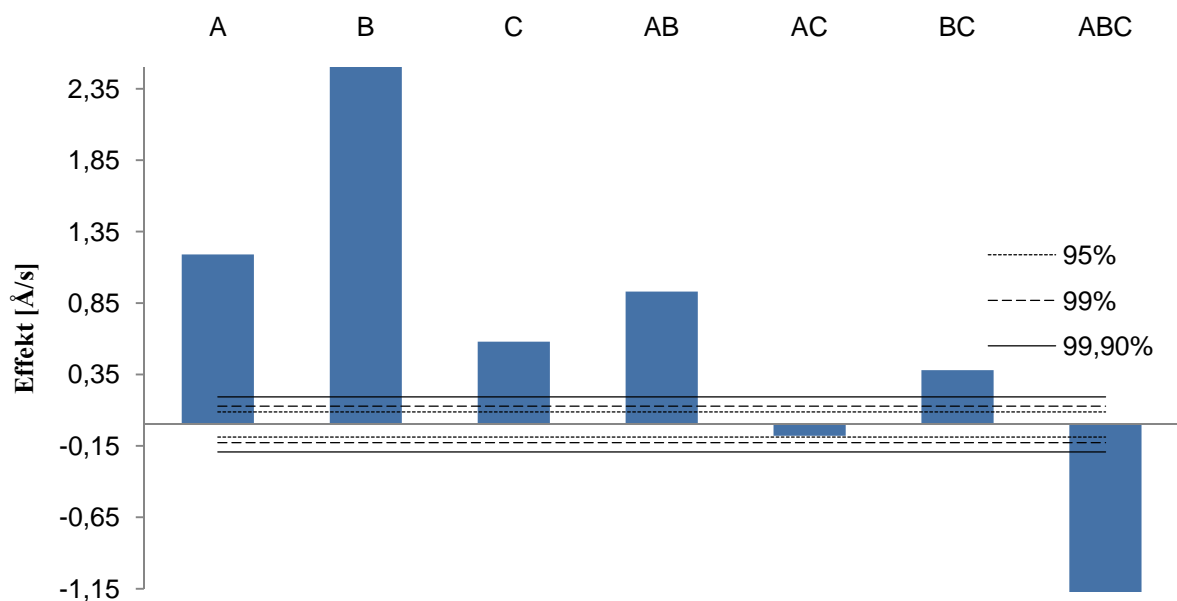


Abbildung 43: Signifikanz der Effekte des Versuchs II (A – zugeführte elektrische Leistung; B – Fluss des Arbeitsgases Argon; C - Ventilstellung vor der Prozesspumpe; AB, AC, BC, ABC – Kombination der Faktoren)

Von den Einzelfaktoren hat der Gasfluss die höchsten Effekte auf die Beschichtungsrate, da der Teilchentransport vom Strom des Trägergases abhängig ist. Dies hatte sich bereits in den U/I-Kennlinien (siehe Kapitel 4.1.1, Abbildung 33) angedeutet. Der geringere Einfluss der Leistung wird besonders bei geringen Drücken deutlich (siehe Abbildung 41). Von den Kombinationen der Faktoren hat nur die Wechselwirkung DC-Leistung mit Ventilstellung keine Einfluss auf die Beschichtungsrate.

Je mehr Faktoren ein Versuch beinhaltet, desto höher ist auch die Aussagekraft der ermittelten Effekte. In einem weiteren Versuch (siehe Kapitel 8.5) wurden nun vier Faktoren untersucht und die Versuchsreihe einmal wiederholt. Bei der ersten Auswertung stellte sich heraus, dass es signifikante, dreifache Interaktionen zwischen den Faktoren gab. Da dies unwahrscheinlich ist, gibt es stattdessen einen Hinweis auf nicht betrachtete Faktoren [131].

In diesem Fall könnten zum Beispiel folgende Faktoren übersehen worden sein:

- Effekte des Quarzes nach Öffnen der Kammer, z.B. Belegung mit Stoffen aus der Umgebung (z.B. „Staub“), auf welches die Quarzmikrowaage nicht eingestellt wurde
- Effekte durch fehlende Randomisierung, welche sich als Trend auswirken können
- Effekte durch noch vorhandene Reaktivprodukte aus der Linearquelle

Als Möglichkeit zur Kompensation solcher unbekannten Faktoren dient das Pooling. Die Punkte auf der Geraden sind hier die 3-fach Interaktionen (Abbildung 44). Zusammen mit der 4-fach Interaktion, welche immer zufallsverteilt ist, erhält man als Freiheitsgrad 5 und kann nun die Standardabweichung berechnen, um die Vertrauensbereiche zu ermitteln.

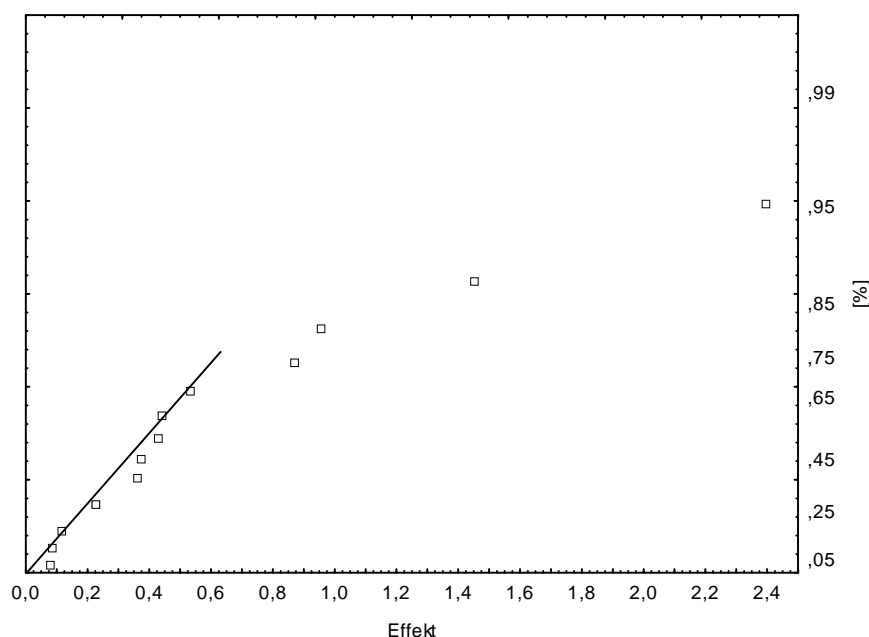


Abbildung 44: Wahrscheinlichkeitsnetz der Effekte

Der Arbeitsgasfluss ist hochsignifikant, seine Wechselwirkung mit der Sputterleistung, sowie diese selbst sind signifikant. Die Länge der Aggregationskammer ist indifferent, hier wären wieder weitere Versuche zu realisieren, um die Signifikanz eindeutig zu bestimmen.

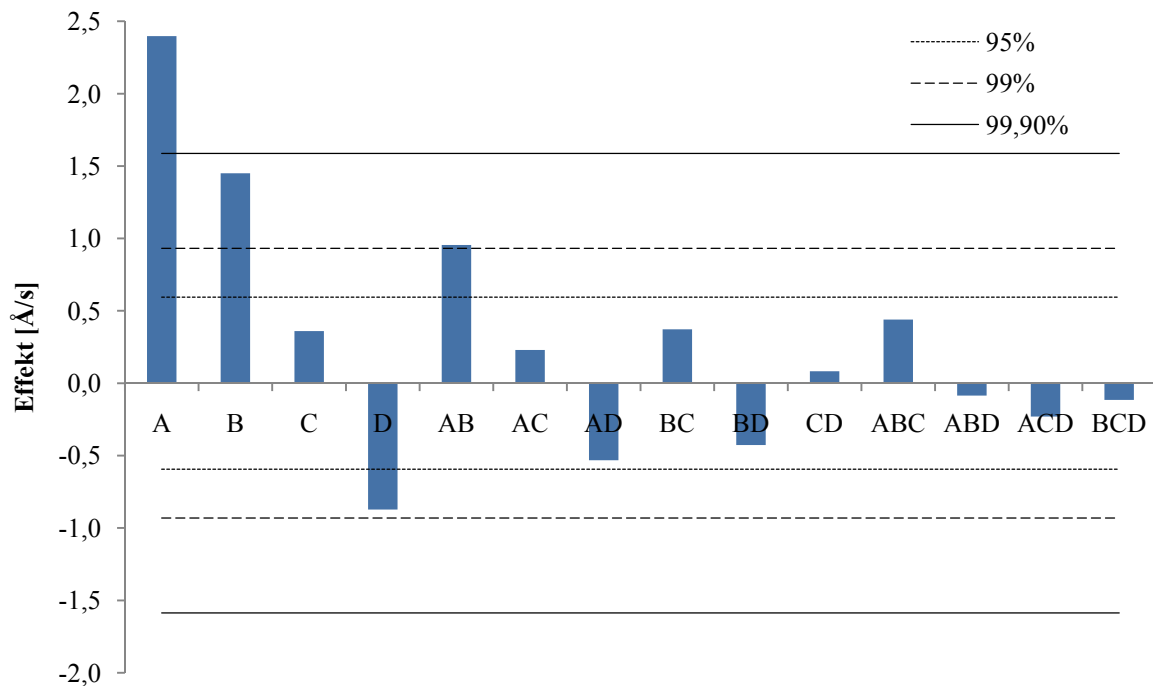


Abbildung 45: Signifikanz der Effekte des Versuchs II (A – Fluss des Arbeitsgases Argon; B – zugeführte elektrische Leistung; C - Druck in der Aggregationszone; D - Länge der Aggregationszone; AB, AC, AD, BC, BD, CD, ABC, ABD, ACD, BCD – Kombination der Faktoren)

Zur Charakterisierung der versteckten Faktoren wurden drei Kontrollversuche mit Untersuchung der Beschichtungsrate durchgeführt:

- Variation des Kammerdrucks um 2,5 Pa um den Zielwert 20 Pa
- Variation des Drucks in der Aggregationszone um 5 Pa um den Zielwert jeder Stufe
- Rekonstruktion zweier Versuche nach bestimmter Zeit (40 Tage)

Dabei wurde folgendes ermittelt:

- Der Kammerdruck beeinflusst die Beschichtungsrate, der Effekt wird jedoch durch einen zeitlichen Effekt überlagert, d.h. nach einer bestimmten Anzahl von Durchführungen, bleibt die Beschichtungsrate nahezu konstant.
- Auf hoher Druckstufe in der Aggregationszone weicht die Beschichtungsrate um bis zu 10 % ab, auf niedriger um bis zu 3 %. Real konnte der Druck in der Aggregationszone auf 3 Pa genau eingestellt werden.
- Der zeitliche Trend bei Rekonstruktion zeigt, dass hohe Beschichtungsraten weniger (3 %) abweichen, niedrige mehr (8 %).

4.1.3 Größenverteilung der Silber-Nanopartikel

Die Silberpartikel können mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) bzw. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht werden. Letztere Methode ist besonders für Partikel mit Größen unter 10 nm geeignet. Die Bilder wurden in 38000facher Vergrößerung mit einem hochauflösenden TEM (FEI Tecnai T20, FEI) aufgenommen. Die Größenverteilung wurde aus dem Histogramm der jeweiligen Probe berechnet. Zunächst werden die phänomenologischen Zusammenhänge betrachtet. Sie sind die Grundlage der weiteren statistischen Beurteilung einzelner Effekte. Als Maß für die Breite der Größenverteilung wurde die Standardabweichung (STABW) der gewichteten GAUß²⁶-Verteilung berechnet (siehe Kapitel 8.6) und als Fehlerbalken in den Diagrammen angegeben. Erhöht man die elektrische Leistung der GFS vergrößern sich die Silberpartikel um bis zu zwei Nanometer. Gleichzeitig ist der Druck in der Aggregationszone ($\Delta p_{\text{Agg}} = 2$ Pa) sowie die Beschichtungsrate ($B = 1 \text{ Å/s}$) relativ konstant.

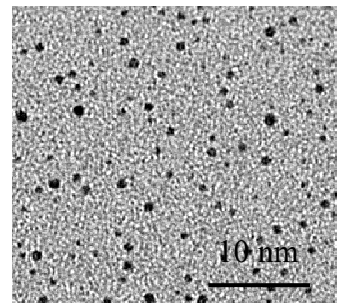
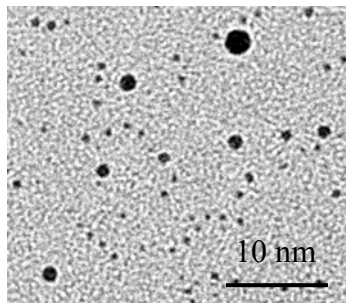
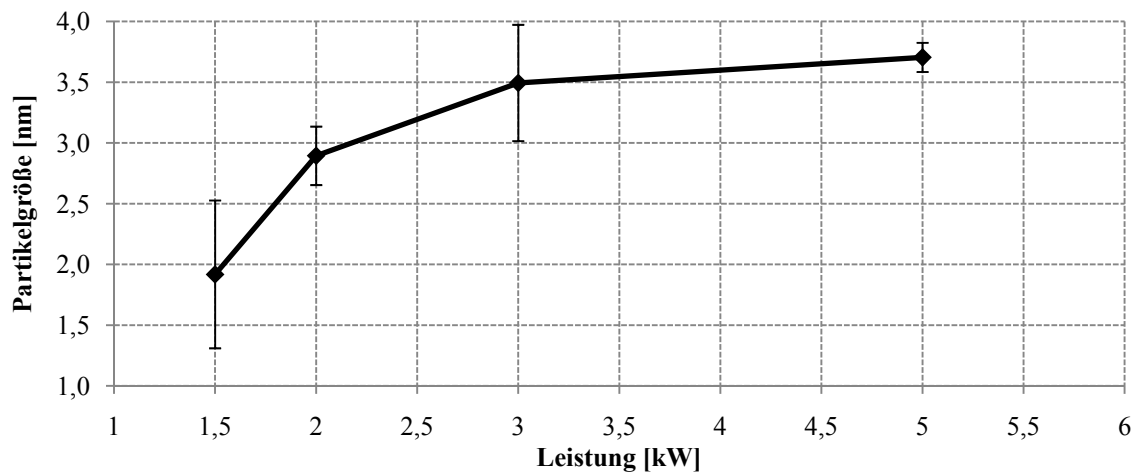


Abbildung 46: oben: Größe der Silberpartikel in Abhängigkeit von der zugeführten elektrischen Leistung P_{el} ($f_{Ar} = 2 \text{ slpm}$; $p_{Agg} = 66 - 68 \text{ Pa}$; $p_K = 11 \text{ Pa}$); unten: TEM-Aufnahmen von Silberpartikeln (links: $P_{el} = 1,5 \text{ kW}$; rechts: $P_{el} = 5 \text{ kW}$)

²⁶ Carl Friedrich Gauß (1777-1855), deutscher Mathematiker, Astronom und Physiker

Der Verlauf der Intensität der Emissionslinie in Abbildung 40 zeigt, dass die Dichte der Silberatome in der Gasphase mit steigender Leistung zunimmt. Dadurch sinkt die mittlere freie Weglänge und die Stoßwahrscheinlichkeit steigt (siehe Kapitel 2.1, Gleichung 6). Dies führt zum einen, dass sich die Wahrscheinlichkeit von unelastischen Stößen (und damit zur Nukleation) erhöht bzw. dass sich die Partikel durch unelastische Stöße untereinander abkühlen. Letzteres fördert die Agglomeration zu größeren Partikeln in der Wachstumszone. Eine weitere Leistungserhöhung führt zu einer Potentialerhöhung am Kathodenfall und zur Verringerung der Sputterausbeute (siehe Kapitel 2.4.1). Die Teilchendichte und die Partikelgröße nehmen tendenziell weniger zu. Bei Betrachtung der Fehlerbalken fällt auf, dass sich nach Ausbilden der vollständigen Hohlkathodenentladung ($P_{el} \geq 3 \text{ kW}$; Abbildung 39) die Breite der gewichteten Normalverteilung sinkt (Abbildung 46).

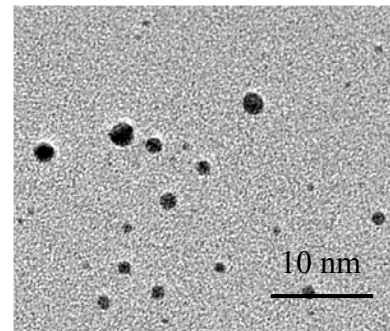
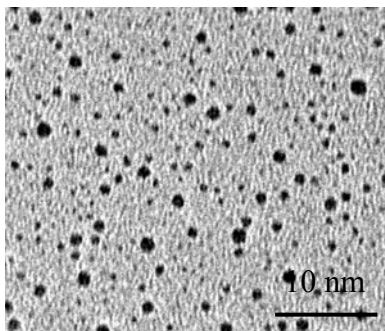
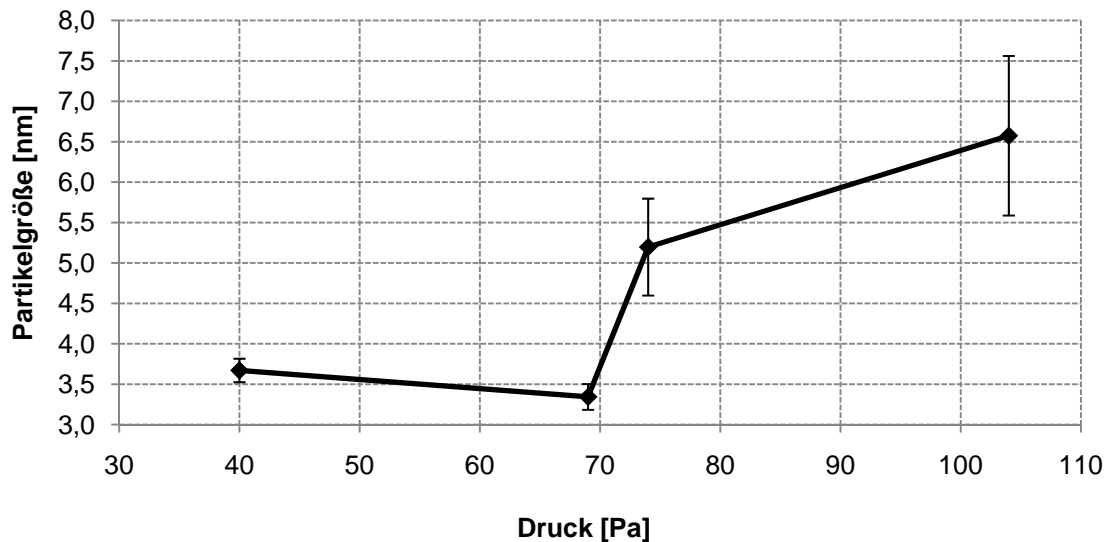


Abbildung 47: oben: Größe der Silberpartikel in Abhängigkeit vom Druck in der Aggregationszone p_{Agg} ($f_{Ar} = 2 \text{ slpm}$; $P_{el} = 3 \text{ kW}$; $p_K = 11\text{-}87 \text{ Pa}$); unten: TEM-Aufnahmen von Silberpartikeln (links: $p_{Agg} = 40 \text{ Pa}$; rechts: $p_{Agg} = 104 \text{ Pa}$)

Bei den druckabhängigen Verläufen der Partikelgröße und der Standardabweichung zeigt sich ein sprunghafter Anstieg der Partikelgröße und der Verteilungsbreite beim Übergang

zur Hohlkathodenentladung bei 70 Pa. Der Pendeleffekt führt in diesem Zustand zur verstärkten Ionisierung des Argons (Abbildung 38). Die Vergrößerung der Partikel beruht auf den bereits erwähnten Effekten durch die Dichte an zerstäubten Silberatomen. Des Weiteren wird die Agglomeration durch eine effektivere Gaskühlung begünstigt. Gleiches gilt auch bei großen Gasflüssen. Eine Erhöhung der Verweildauer durch geringere Fließgeschwindigkeiten erhöht die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration in der Wachstumszone. Dieser Effekt hat nur bei sehr kleinen Gasflüssen von 1...2 slpm einen messbaren Einfluss. Da die Beschichtungsrate eine sehr starke Abhängigkeit vom Gasfluss zeigt (Abbildung 43), wurde die Beschichtungszeit angepasst. Des Weiteren kommt es an der Blende zu einem Übergang zur Kontinuumsströmung bei 5 slpm. Dadurch verstärkt sich die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und die Partikel werden in der Blende verstärkt beschleunigt. Die Silberpartikel treffen nun vermehrt und mit größerer Geschwindigkeit auf die Substratoberfläche. Dadurch werden die gleichen Nukleationsprozesse wie in der Gasphase auf der Substratoberfläche initiiert.

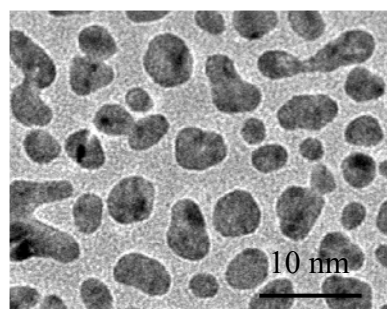
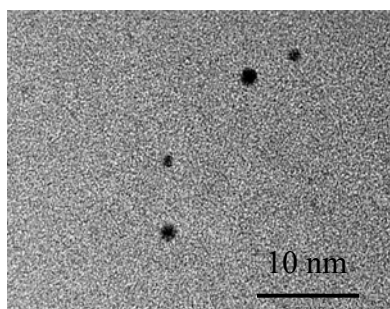
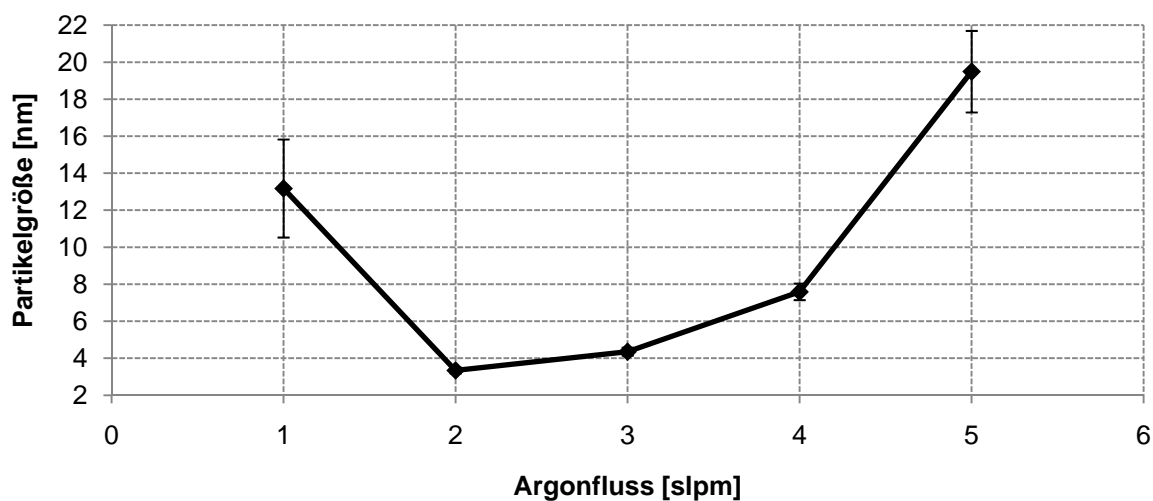


Abbildung 48: oben: Größe (linkes Diagramm) und Größenverteilung (rechtes Diagramm) der Silberpartikel in Abhängigkeit vom Gasfluss des Arbeitsgases Argon f_{Ar} ($p_{Agg} = 70 \text{ Pa}$; $P_{el} = 3 \text{ kW}$; $p_K = 18 \text{ Pa}$); unten: TEM-Aufnahmen von Silberpartikeln (links: $f_{Ar} = 1 \text{ slpm}$; rechts: $f_{Ar} = 5 \text{ slpm}$)

Dies wird durch die Vergrößerung des Aspektverhältnisses (siehe Kapitel 2.5.1) der Partikel sichtbar (Abbildung 48, unten rechts).

Um die thermisch induzierten Bewegung der Teilchen auf der Substratoberfläche zu verhindern, wurde in Vergleichsversuchen das Substrat mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

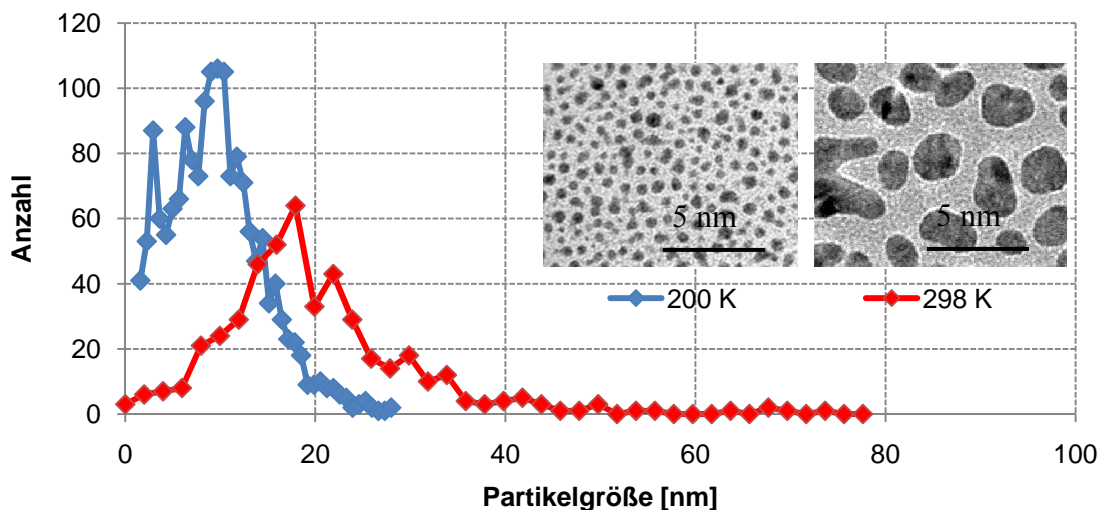


Abbildung 49: gewichtete Verteilung der Partikelgröße für gekühlte (roter Graph) und ungekühlte (blauer Graph) Substrate ($f_{Ar} = 5 \text{ slpm}$; $p_{Agg} = 70 \text{ Pa}$; $P_{el} = 3 \text{ kW}$; $p_K = 18 \text{ Pa}$)

Der Durchmesser kann mit diesem Verfahren auf $d_p = (8,9 \pm 0,3) \text{ nm}$ verringert werden und die Partikel nehmen wieder ihre typische sphärische Form an (Abbildung 49).

Weitere stichprobenartige Versuche bei geringeren Gasflüssen mit gekühlten Substraten zeigten keine signifikante Abweichung der Partikelgröße und -verteilung zu herkömmlichen Versuchen. Außerdem wurde bei allen Versuchen keine Erwärmung des Substrates festgestellt. Die diskutierten Abhängigkeiten sind daher auf Prozesse in der Gasphase zurückzuführen. Ein weiterer Grund für das stärkere Wachstum der Partikel ist die effektivere Kühlung durch das Arbeitsgas bei hohen Flüssen. Dadurch sinkt die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen. Hochaufgelöste Streubilder der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigen Partikel mit verschiedenorientierten Kristallebenen. Die Partikel bestehen folglich aus mehreren Clustern. Die Partikel wurden auf einem gekühlten Substrat abgeschieden. Die Agglomeration der Cluster zu Partikel findet folglich in der Gasphase durch unelastische Kollision statt [140]. Der gemessene Netzebenenabstand in 111-Orientierung beträgt im Zentrum und am Rand der Partikel $(2,37 \pm 0,01) \text{ Å}$, was auf sehr reines Silber schließen lässt (Abbildung 50).

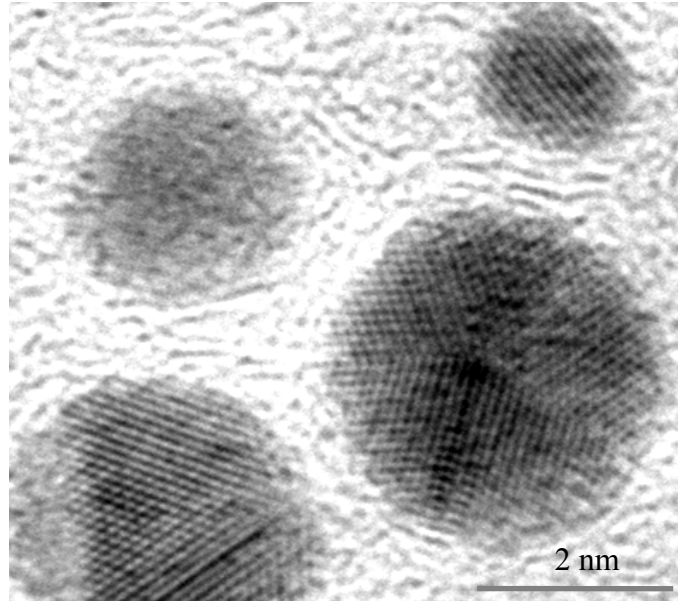


Abbildung 50: HRTEM- Aufnahmen von abgeschiedenen Silberpartikeln
 ($f_{Ar} = 5 \text{ slpm}$; $p_{Agg} = 70 \text{ Pa}$; $P_{el} = 3 \text{ kW}$; $p_K = 18 \text{ Pa}$)

Damit die Partikelgröße und -verteilung mit den Parametern elektrische Leistung, Fluss und Druck optimal eingestellt werden kann, ist es wichtig wie stark der jeweilige Einfluss ist. Daher wird die statistische Auswertung analog zu Kapitel 8.5 durchgeführt. Die Effekte der Abscheideparameter auf die Partikelgröße sind der Beschichtungsrate ähnlich und sind alle als signifikant zu betrachten. Den größten Einfluss hat der Gasfluss. Allerdings gilt zu beachten, dass eine Kühlung des Substrates diesen Effekt durchaus stark verringern könnte. Deshalb ist die elektrische Leistung ebenfalls zu berücksichtigen, wenn die GFS justiert wird.

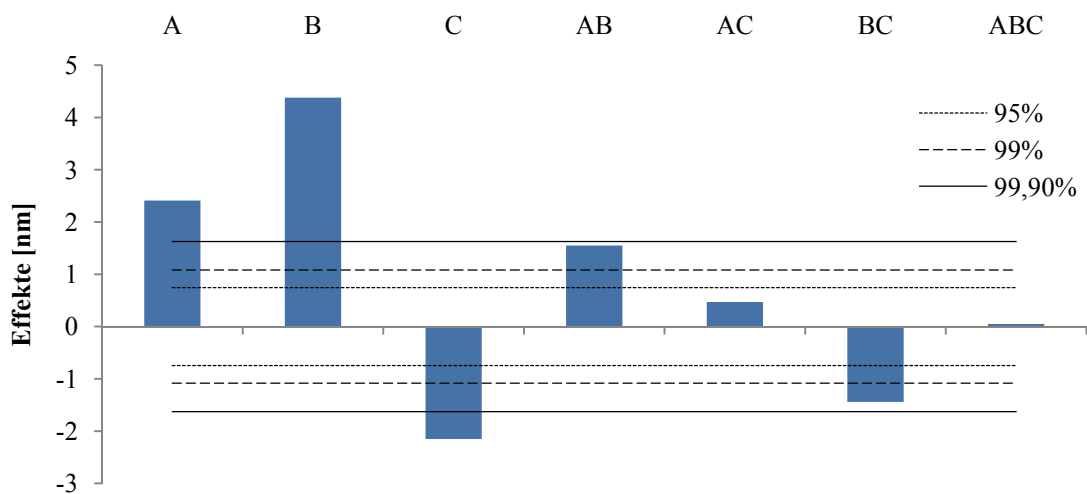


Abbildung 51: Signifikanz der Effekte auf die Größe der Silberpartikel (A – zugeführte elektrische Leistung; B – Fluss des Arbeitsgases Argon; C – Druck in der Aggregationszone; AB, AC, BC, ABC – Kombination der Faktoren)

Der Effekt des Druckes ist nur für den verwendeten Druckbereich von 40 bis 70 Pa negativ (vergleiche Abbildung 47). Kombiniert man die Faktoren wird das Signifikanzniveau von 99,9 % nicht mehr erreicht (Abbildung 51). Die Signifikanz der Effekte auf die Standardabweichung ist ähnlich verteilt. Die Kombination aus den Faktoren Fluss und Leistung bzw. Fluss und Druck verbreitert hier die Größenverteilung mehr als die jeweiligen Faktoren allein. Dass liegt an der Bildung von bimodalen Verteilungen. Diese liegen besonders bei geringem Druck vor (siehe Kapitel 8.6). Neben der Partikelbildung durch unelastische Stöße und Agglomeration tritt dann auch das langsamere Wachstum durch die Anlagerung von einzelnen Atomen aus dem Metaldampf auf [140]. Eine weitere Erklärung wäre das nachträgliche Wachstum der Partikel durch thermisch induzierte Agglomeration auf dem Substrat (Abbildung 52).

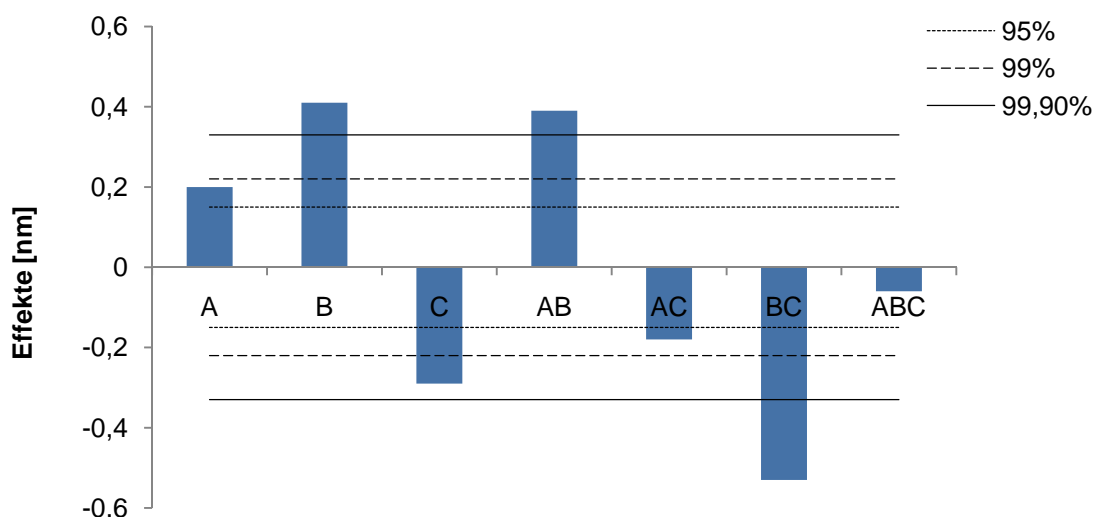


Abbildung 52: Signifikanz der Effekte auf die Verteilungsbreite der Partikelgröße (A – zugeführte elektrische Leistung; B – Fluss des Arbeitsgases Argon; C – Druck in der Aggregationszone; AB, AC, BC, ABC – Kombination der Faktoren)

Die berechneten Werte der Elektronendichte und -temperatur stimmen gut mit den Literaturwerten überein und zeigen typische Trends für eine Gleichstrom-Glimmentladung. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass ab einem Druck von 70 Pa, einem Argon-Gasfluss von 3 slpm und einer Schwellspannung von 550 V eine stabile Hohlkathodenentladung in der Gasflusssputterquelle gebildet wird. Diese Erkenntnis ermöglicht diese Plasmaquelle mit den optimalen Prozessparametern zu betreiben. Damit die Konzentration der Silber-Partikel in den Komposit-Schichten eingestellt werden kann, ist es erforderlich die Abhängigkeit der Beschichtungsrate von den Prozessparametern Druck, Gasfluss und elektrische Leistung zu kennen. Die Auswertung der statistischen Versuchsplanung ergibt, dass der Fluss des Trägergases Argon den größten Einfluss hat.

Ähnliches gilt im Bezug auf die Größe der abgeschiedenen Partikel. Außerdem zeigt sich hier, dass die Kombination dieses Parameters mit den Faktoren elektrische Leistung und Druck auch signifikante Effekte haben. Die Partikelgröße kann im Bereich von 1,8...20 nm mit einer minimalen Verteilungsbreite von 0,1 nm durch die Variation von Druck, Gasfluss und elektrische Leistung eingestellt werden. Die sprunghafte Vergrößerung der Partikel bei einem Druck von 70 Pa macht deutlich, dass der Übergang von einer Glimmentladung zur Hohlkathodenentladung einen großen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Durch den Übergang von einer laminaren Strömung zur Kontinuumsströmung bei hohen Gasflüssen von 5 slpm erhöht sich der Teilchenbeschuss des Substrates. Infolge dessen vergrößert sich das Aspektverhältnis der Partikel. Da dieser Effekt bei gekühlten Substraten nicht zu beobachten war, wird vermutet, dass Agglomerationsprozesse auf der Substratoberfläche stattfinden. Hochaufgelöste TEM-Bilder lassen unterschiedlich orientierte Kristallebenen bei allen Partikelgrößen erkennen. Dadurch wird deutlich, dass eine Agglomeration der Cluster durch unelastische Kollision in der Gasphase der Aggregationszone erfolgt.

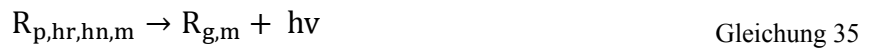
4.2 Charakterisierung der 60 MHz-Linearquelle (LQ)

Die Linearquelle wurde bisher zur Abscheidung von siliziumorganischen Verbindungen (z. Bsp. Hexamethyldisiloxan [142, 143]) und intrinsisch leitfähigen Polymeren (z. Bsp. Polypyrrol [144]) in einer anderen Vakuumbeschichtungsanlage verwendet. Deshalb musste der Abscheideprozess für die neuen Monomere Methylmethacrylat (MMA), 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) und Vinylbenzen (Styrol) optimiert werden. Die Plasmapolymerisation hat den Vorteil, dass durch die Variation der Abscheideparameter (elektrische Leistung P_{el} , Druck in der Plasmazone p_{LQ} , Fluss des Arbeitsgases Argon f_{Ar} sowie des Monomers f_{Mo}) die mechanischen (Vernetzungsgrad) und chemischen (Oberflächenenergie) Eigenschaften der Dünnschichten schon während der Herstellung der Schichten eingestellt werden können. Der Vorteil dieses Abscheideverfahrens ist, dass man durch die Variation der Prozessparameter Druck, Gasfluss, Konzentration des Monomers in der Gasphase und elektrische Leistung bzw. die Zufuhr von Reaktivgasen wie Stickstoff oder Sauerstoff die Schichteigenschaften über einen großen Bereich definiert einstellen kann. Dadurch wird der Prozess von der Art des Monomers unabhängig, was die Auswahl an möglichen Präkursoren vereinfacht. Dies wird im Hinblick auf die Verwendung als Matrixmaterial in sensitiven, elektrisch leitfähigen Polymerkompositen hin untersucht. Um die Mechanismen der Plasmapolymerisation besser zu verstehen, ist es notwendig die Entladung in den verschiedenen Betriebsmodi zu analysieren. Aufbauend auf den Erkenntnissen der optischen Emissionsspektroskopie der Gasflusssputterquelle, wurde dieses Verfahren für das Hochfrequenzplasma der Linearquelle angepasst. Des Weiteren soll hier der Einfluss der Plasmabedingungen anhand von Energieeinträgen auf die Moleküle des Monomers und deren Verweilzeiten auf die chemische Struktur untersucht werden. Dies ist die Basis der Charakterisierung der Schichten hinsichtlich ihrer Eignung als Sensoren für mechanische Kräfte oder Lösungsmittel.

4.2.1 Analyse der Plasmabedingungen

Im Vergleich zur Gasflusssputterquelle wird die Linearquelle bei zehnfach geringerem Druck betrieben. Dies hat zur Folge, dass die typischen Elektronendichten für HF-Plasmen mit einer Anregungsfrequenz von 60 MHz ($N_e = 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \dots 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) sehr viel niedriger sind als in einer Hohlkathodenentladung. Bei diesen Bedingungen werden die Abregungs- und Relaxationsprozesse mehr durch Strahlung als durch Stöße mit Elektronen

(Rekombination) angeregt. Damit herrscht ein thermisches Ungleichgewicht bei den in Kapitel 2.1 genannten Prozessen und die beschriebenen Gleichgewichtsbeziehungen verlieren ihre Gültigkeit [80...83]. Daher befinden sich Niederdruckplasmen nicht im lokalen Gleichgewicht (engl. local thermal equilibrium, LTE). Sie werden als nichtisotherme Plasmen bezeichnet. Das Koronamodell, welches ursprünglich für das dünne ($N_e \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$) Plasma der Sonnenkorona entwickelt wurde, ist ein sehr vereinfachtes Nichtgleichgewichtsmodell. Es berücksichtigt nur Stoßanregung und -ionisation aus dem Grundzustand sowie spontane Photonenemission und Strahlungsrekombination und setzt diese miteinander in ein Gleichgewicht. Um für den Bereich der Elektronendichte zwischen LTE und Koronamodell dennoch alle Prozesse beschreiben zu können, werden sogenannte Stoß-Strahlungsmodelle entwickelt. Im Gegensatz zum Koronamodell, wo lediglich die Anregung des Grundzustandes R_g (Gleichung 33) und Strahlungsrekombination zu angeregten Zuständen R_p (Gleichung 36) betrachtet werden, werden im Stoß-Strahlungsmodell auch die unelastischen Stoßprozesse (Gleichung 34) der Elektronen e sowie die kaskadenartigen Übergänge über metastabile Zwischenniveaus R_m bzw. Resonanz- R_{hr} und Nichtresonanzniveaus R_{hn} (Gleichung 35) berücksichtigt [145].



Dieses Modell bildet ein Bindeglied zwischen den Gleichgewichtsmodellen und den einfachen Nichtgleichgewichtsmodellen, wie dem Koronamodell. Anhand der folgenden Ratengleichungen werden die Besetzungsdichte der einzelnen Zustände (Index g – Grundzustand; Index p – p-Energieniveau; Index hr – hochenergetisches ns- bzw. nd-Energieniveau; Index r – 1s-Energieniveau) der Teilchen im Detail berechnet (Gleichung 37).

$$N_e N_g \left[Q_{g-p} + \sum_{hr} \left(\frac{Q_{g-hr}^p}{1 + \frac{N_e}{N_{eC,hr}} + \Gamma_{hr-g}/\Gamma_{C,hr-g}} \right) \right] = \left(\sum_r A_{p-r} \right) N_p \left(1 + \frac{N_e}{N_{eC,hr}} \right) \quad \text{Gleichung 37}$$

N_g – Teilchendichte im Grundzustand

A – totaler Einsteinkoeffizient

Γ – escape-Faktor

Der Parameter N_{eC} beschreibt die charakteristische Ladungsträgerdichte, welche durch Elektronenstoßionisation entsteht. Diese Gleichungen müssen für jeden erlaubten Übergang berechnet werden. Dabei sind sowohl anregende Prozesse in die Zustände als auch Abregungsprozesse aus höheren Zuständen einzubeziehen. Unter der Annahme, dass die kinetische Energie der Elektronen E_e der MAXWELL-Verteilung folgt, können die Ratenkoeffizienten für Stoßanregung $Q_{g \rightarrow p,m,hr,hn}$, Abregung $Q_{p,hr,hn,m \rightarrow g,m}$ und Übergang $Q_{p,hr,hn,m \rightarrow hr,hn,m}$ aus der Energieverteilungsfunktion der Elektronen $g_e = E_e^{0,5} g_p * \sigma(E_e)$ berechnet werden (Gleichung 38).

$$Q = \int_0^{\infty} \sigma(E_e) \sqrt{\frac{2}{m_e}} E_e g_p(E_e) dE_e \quad \text{Gleichung 38}$$

Den Stoßquerschnitt σ des relevanten Übergangsprozesses wurde für die hier verwendeten Energieniveaus von Argon berechnet [146, 147]. Unter der Annahme, dass die Emissionssignale in einer GAUSS-Verteilung vorliegen, kann der sogenannte escape-Faktor Γ vernachlässigt werden. Die Ratenkoeffizienten $Q_{g-p} Q_{g-hr}^p$ für np-Niveaus mit $J = 0$ können zu $Q_{\infty,p}$ summiert werden. Liegt der Druck über 0,6 Pa kann man davon ausgehen, dass sich für hochenergetische Niveaus die Strahlungsrekombination der Grundzustände so stark ist, dass der kaskadenartige Übergang zu niederenergetischen Niveaus nicht mehr druckabhängig ist [163]. Somit ergibt sich Gleichung 39.

$$n_e n_g Q_{\infty,p} = A_p n_p (1 + n_e / n_{eC,p}) \quad \text{Gleichung 39}$$

Der Ratenkoeffizient wird aus der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 31) berechnet. Unter diesen Voraussetzungen kann die in Kapitel 4.1.1 beschriebene Aktinometrie (Gleichung 32) zur Berechnung von N_e und T_e angewendet werden. Dafür werden Emissionslinien von p-Energieniveaus neutraler Atome verwendet. Die Übergänge von 5p- und 2p-Energieniveaus zum Grundzustand sind unabhängig von der Elektronendichte, da diese nicht kaskadenartig verlaufen [148].

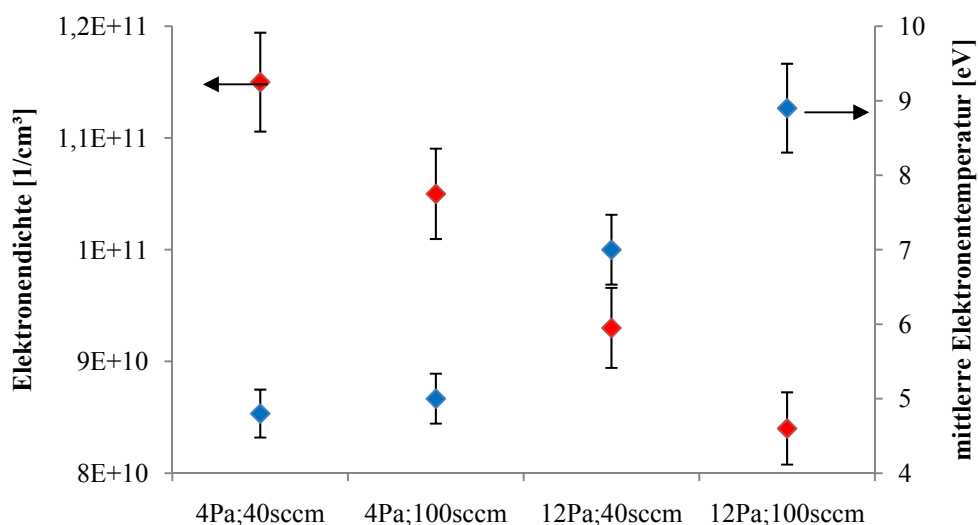


Abbildung 53: Elektronendichte und -temperatur in der 60MHz Linearquelle bei den verwendeten Drücken und Argon-Gasflüssen ($P_{el} = 200 \text{ W}$); rot – Elektronendichte; blau – mittlere Elektronentemperatur

Die berechneten Werte der Elektronendichte und -temperatur sind typisch für kapazitiv gekoppelte Plasmen (engl. capacitive coupled plasma, CCP) mit hochfrequenter Anregung. Wie es sich in den Literaturwerten (Tabelle 12) andeutet, sinkt die Elektronendichte mit zunehmendem Druck, während die Elektronentemperatur steigt. Um die Doppelbindungen in organischen Molekülen homolytisch in Radikale zu spalten, sind Elektronentemperaturen von mindestens 3 eV nötig [70]. Diese Werte werden in allen Betriebszuständen der LQ erreicht.

Tabelle 12: charakteristische Werte für kapazitiv gekoppelte Plasmen mit einer Anregung im Hochfrequenzbereich

Elektronentemperatur [eV]	Elektronendichte [cm^{-3}]	Anregungsfrequenz [MHz]	Leistung [W]	Druck [Pa]
1,8...2,0	$4 \cdot 10^{10} \dots 2 \cdot 10^{10}$	50	10...28	7...13 [81]
2,5	$1,1 \cdot 10^{11}$	60	50	4 [143]
5,7	$1,5 \cdot 10^{10}$	60	150	7 [162]
10	$1 \cdot 10^8$	60	150	133 [163]

In normalen DC-Glimmentladungen sinken die mittlere freie Weglänge der Elektronen und somit auch ihre Elektronentemperatur mit steigendem Druck. Bei hochfrequenten Plasmen verhält sich die Energie der Elektronen umgekehrt. Die in Kapitel 2.4.2.2 beschriebenen Prozesse der druckabhängigen Verbreiterung der Energieverteilung bei den Elektronen in UHF-Plasmen verändert die Elektronentemperatur. Eine Zuordnung der berechneten Werte

zu hoch- bzw. niederenergetischen Anteilen der MAXWELL-Verteilung ist schwierig. Die verwendeten Emissionslinien stammen von angeregten Energieniveaus, welche durch direkte Anregung aus dem Grundzustand besetzt werden ($J=0$) [151]. Allerdings erfolgen bei höherem Druck ($p > 7 \text{ Pa}$) auch Übergänge über metastabile Teilchen. Daher wird davon ausgegangen, dass die mittlere Elektronentemperatur über diese Zustände berechnet wird. Durch den Übergang der Energieübertragung durch Schwingungsanregung hin zur unelastischen Kollision bei höheren Drücken verbeitert die Energieverteilung und die mittlere Elektronentemperatur steigt [152]. Gleichzeitig sinkt die Elektronendichte, da aufgrund der höheren Plasmadichte verstärkt Rekombinationsprozesse bzw. Energieverluste durch elastische Kollisionen mit Argonatomen bzw. mit den Reaktorwänden auftreten [153]. Einen geringeren Einfluss wie der Druck p_{LQ} hat der Gasfluss f_{Ar} auf die Elektronendichte und -temperatur (siehe auch Abbildung 56 und Abbildung 57). Anhand des Leitwertes L_{LQ} der Saugspalten bei den, über das Pendelventil, eingestellten Saugleistungen der Pumpe (siehe Kapitel 8.1.2, Abschnitt Strömungsgeschwindigkeit) lassen sich die Gasgeschwindigkeiten v_{Ar} und mittleren Verweilzeiten t_v berechnen (Tabelle 13).

Tabelle 13: Strömungsparameter der Linearquelle

$p_{LQ} [\text{Pa}]$	$f_{Ar} [\text{sccm}]$	$L_{LQ} [\text{l/s}]$	$v_{Ar} [\text{m/s}]$	$T_v [\text{s}]$
4	40	4,2	$2,00 \cdot 10^{-2}$	5
4	100	7,5	$1,67 \cdot 10^{-2}$	6
12	40	3	$6,67 \cdot 10^{-3}$	15
12	100	4	$5,00 \cdot 10^{-2}$	2

Der Verlauf der Elektronendichte in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei unterschiedlicher elektrischer Leistung ist in Abbildung 54 dargestellt. Auffällig ist, dass die Elektronendichte bei höheren Leistungen größer ist. Dies kann mit der zunehmenden Sekundärelektronenemission durch den verstärkten Ionenbeschuss der Wände bzw. des Substrates erklärt werden. Diese nimmt durch die ineffektivere Gaskühlung bei geringeren Gasgeschwindigkeiten zu, was durch Messungen der Substrattemperatur bestätigt werden konnte. Ähnliches wurde bereits bei der GFS beobachtet. Die Elektronendichten sinken im weiteren Verlauf und erreichen ein Minimum bei einer Verweilzeit von sechs Sekunden.

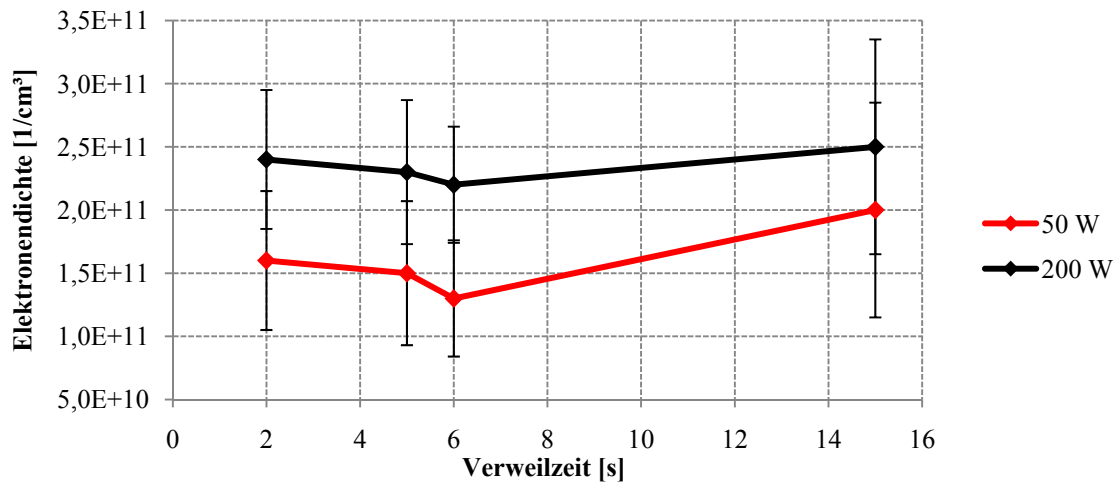


Abbildung 54: Elektronendichten bei verschiedenen Verweilzeiten im Plasmaraum des Reaktors ($p_{LQ} = 4 \text{ Pa}$)

Der Verlauf der Elektronentemperatur weist ein Maximum bei einer Verweildauer von sechs Sekunden auf. Die Abnahme der mittleren Elektronentemperatur bei längerem Aufenthalt der Argonatome im Plasmaraum ist mit der Verbreiterung der MAXWELL-Verteilung durch energieärmere Sekundärelektronen zu erklären.

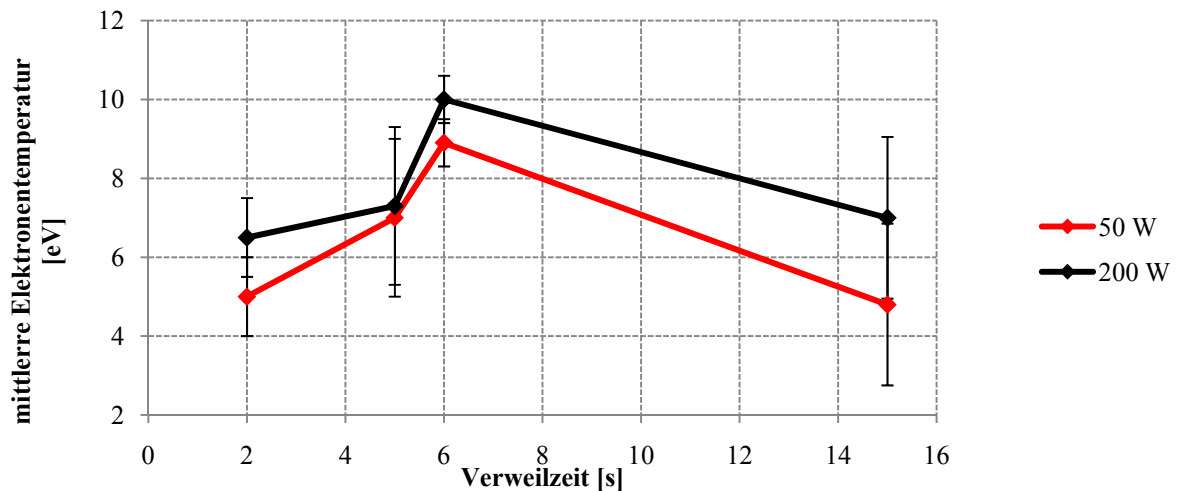


Abbildung 55: Verlauf der mittleren Elektronentemperatur bei verschiedenen Verweilzeiten im Plasmaraum des Reaktors ($p_{LQ} = 4 \text{ Pa}$)

Der Energieeintrag pro Teilchen ist eine prozessübergreifend vergleichbare Größe. Er wird mit dem Yasuda-Faktor F_Y beschrieben. Diese Größe ermöglicht den Vergleich der unterschiedlichen Präkursoren hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen im Plasma. Um den Einfluss von F_Y auf das Arbeitsgas zu bestimmen, wurden OES-Spektren bei unterschiedlichen Leistungen (40 W, 50 W, 100 W, 200 W) zur Berechnung verwendet. Da die Elektronenstoßionisation und die Emission von Sekundärelektronen parallel zur Bildung

von Ladungsträgern beitragen, zeigt der Verlauf der Elektronendichte keine lineare Abhängigkeit zum Energieeintrag.

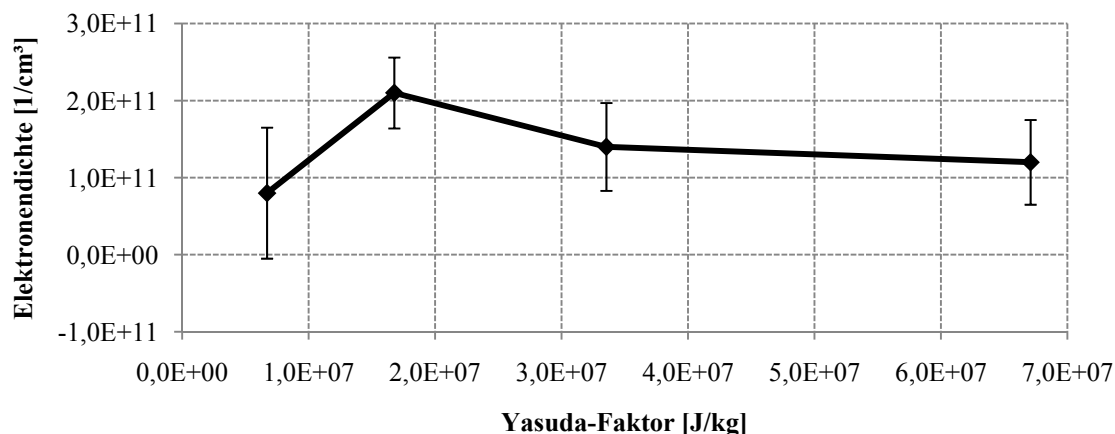


Abbildung 56: Verlauf der Elektronendichte bei unterschiedlichem Energieeintrag ($t_s = 2$ s, $p_{LQ} = 4$ Pa, $f_{Ar} = 100$ sccm)

Bei kleinem F_Y ist die Ionisation in der Gasphase der dominierende Prozess. Mit zunehmendem Energieeintrag auf die Teilchen im Plasma, werden besonders die Elektronen stärker im elektrischen Wechselfeld beschleunigt. Durch Verschiebung der MAXWELL-Verteilung zu höheren kinetischen Energien können nun mehr Elektronen die erste Ionisierungsenergie des Argons ($E_i = 15,6$ eV) überschreiten. Somit steigt die Elektronendichte zunächst an (Abbildung 56). Im weiteren Verlauf sinkt die Elektronendichte leicht ab. Dies kann mit der möglicherweise gestiegenen kinetischen Energie der Ionen infolge von elastischen Stößen erklärt werden. Diese bremsen die Elektronen, so dass diese weniger Teilchen ionisieren können. Trotzdem werden Sekundärelektronen nur in geringem Umfang gebildet, da N_e abnimmt und T_e steigt.

Tabelle 14: Bindungsdissoziationsenergien für Kohlenstoffverbindungen [154]

Bindung	Bindungsdissoziationsenergie	
	[kJ/mol]	[eV]
C-C	368	3,8
C=C	720	7,5
C≡C	962	10,0
C-H	435	4,5
C=C (aromat.)	$\sim 1067^{27}$	11,1
C-H (aromat.)	113	1,2
C=O	865	9,0

²⁷ Dieser Wert wird aus der Summe aus Bindungsenergie der C=C-Bindung, der Resonanzenergie und der Hydrierungsenergie des Benzols abgeschätzt

Wie in Abbildung 57 zu sehen ist, erreicht die mittlere Elektronentemperatur bereits bei geringen Leistungen von 40 W ($F_Y = 6,7 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$) Werte, die der Bindungsenergie der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung entsprechen (Tabelle 14). Dadurch werden Bindungsbrüche möglich, was zur Fragmentierung der Präkursor-Moleküle führen kann. Die möglichen Mechanismen und analytischen Ergebnisse sind im Kapitel 4.2.3 näher beschrieben.

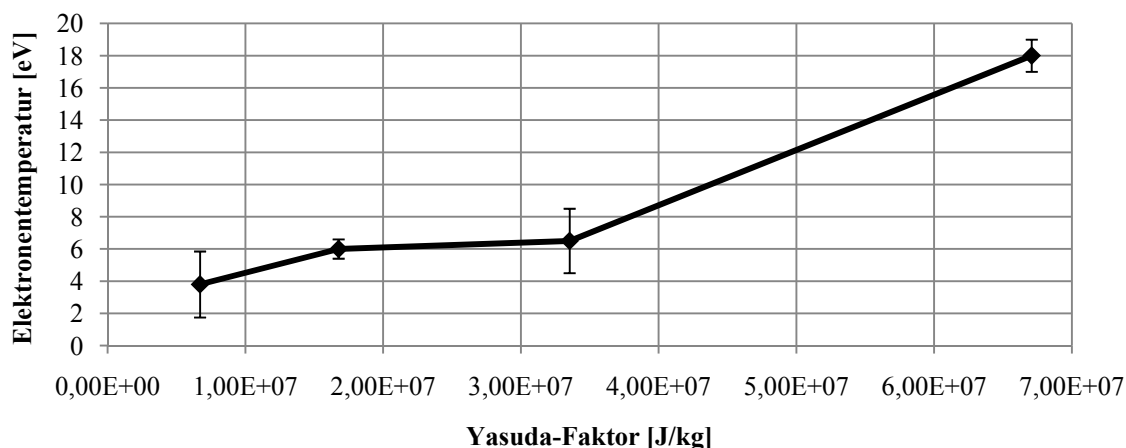


Abbildung 57: Verlauf der mittleren Elektronentemperatur bei unterschiedlichem Energieeintrag ($t_s = 2 \text{ s}$, $p_{LQ} = 4 \text{ Pa}$, $f_{Ar} = 100 \text{ sccm}$)

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse sollte die Quelle mit einer elektrischen Leistung unter 40 W betrieben werden. Mit einem Gemisch aus Argon und Monomer kann bei diesen Bedingungen kein Plasma gezündet werden. Deshalb wird die elektrische Leistung gepulst. Die Zündspannung wird kurzzeitig erhöht und die mittlere Leistung kann auf kleinere Werte ($\bar{P}_{el} = 20 \text{ W}$) eingestellt werden.

Tabelle 15: Parameter der Plasmapolymerisation von Styrol, MMA und Isopren (Beschichtungszeit 20 min, Monomer-Fluss 5 sccm)

Elektrische Leistung [W]	Druck im Plasmaraum [Pa]	Argon-Fluss [sccm]	Verweilzeit [s]	Bezeichnung
200	4	40	5	A
200	12	40	15	B
200	4	100	2	C
200	12	100	6	D
20	4	40	5	E
20	12	40	15	F
20	4	100	2	G
20	12	100	6	H

Eine spektrometrische Messung wird dadurch nicht mehr möglich, da das Spektrometer nicht auf die Pulsfrequenz justiert werden kann. Eine Berechnung der Ladungsträgerdichte und der Elektronentemperatur von Plasmen, die Monomerdämpfe enthalten, wäre zudem mit großen Fehlern behaftet. Durch vielfältige Wechselwirkungen zwischen den angeregten Spezies der Molekülfragmente, Ionen und Atomen von Arbeitsgas und Monomer werden die Intensitäten der verwendeten Emissionslinien, und somit die berechneten Werte, stark beeinflusst. Anhand der Erkenntnisse werden folgende Parameter für die Abscheidung der Polymerfilme festgelegt (Tabelle 15). Die Bezeichnungen A bis H werden für die analysierten Proben in den folgenden Abschnitten verwendet. Die effektive elektrische Leistung P_{eff} von 20 W wird durch ein Puls-Pausen-Verhältnis p_p von 1/4 bei einer Ausgangsleistung P_{el} von 100 W erreicht. Die Pulsfrequenz f_p beträgt 200 Hz. Des Weiteren wurde der Energieeintrag, welcher durch den Yasuda-Faktor F_Y beschrieben wird, variiert. (Gleichung 40).

$$F_Y = \left(\frac{P_{\text{el}}}{(f_{\text{Mo}} \times M_{\text{Mo}})} \right) \times 1,34 \times 10^9 \quad \text{Gleichung 40}$$

Tabelle 16: Yasuda-Faktoren für Isopren ($P_{\text{el}} = 20 \text{ W}$, $p_{\text{LO}} = 4 \text{ Pa}$; $M_{\text{Isopren}} = 68,2 \text{ g/mol}$)

Monomer-Fluss [sccm]	elektrische Leistung [W]	Yasuda-Faktor F_Y [J/kg]
1	20	$3,93 \cdot 10^8$
5	20	$7,87 \cdot 10^7$
5	200	$7,87 \cdot 10^8$

Tabelle 17: Yasuda-Faktoren für MMA ($P_{\text{el}} = 20 \text{ W}$, $p_{\text{LO}} = 4 \text{ Pa}$, $M_{\text{MMA}} = 100,12 \text{ g/mol}$)

Monomer-Fluss [sccm]	elektrische Leistung [W]	Yasuda-Faktor F_Y [J/kg]
1	20	$2,57 \cdot 10^8$
5	20	$5,15 \cdot 10^7$
5	200	$5,15 \cdot 10^8$

Tabelle 18: Yasuda-Faktoren für Styrol ($P_{\text{el}} = 20 \text{ W}$, $p_{\text{LO}} = 4 \text{ Pa}$, $M_{\text{MMA}} = 104,15 \text{ g/mol}$)

Monomer-Fluss [sccm]	elektrische Leistung [W]	Yasuda-Faktor F_Y [J/kg]
1	20	$2,68 \cdot 10^8$
5	20	$5,35 \cdot 10^7$
5	200	$5,35 \cdot 10^8$

4.2.2 Abscheideraten der Monomere

Die Schichtdicke der Plasmapolymere-Filme wurde mit einem Ellipsometer bestimmt. Die dafür benötigten optischen Kennwerte (Brechungsindex n ; Absorptionskoeffizient k) wurden aus Transmissions- und Reflexionsspektren berechnet (siehe Kapitel 8.8, Tabelle 62). Durch die Parallelität von Schichtaufbau und -abbau besteht zwischen der Beschichtungsrate und den Prozessparametern kein trivialer Zusammenhang. Daher ist eine statistische Auswertung der Versuche nicht möglich. Die höchsten Abscheideraten werden bei einem Druck von 4 Pa und einem Argonfluss von 40 sccm erreicht.

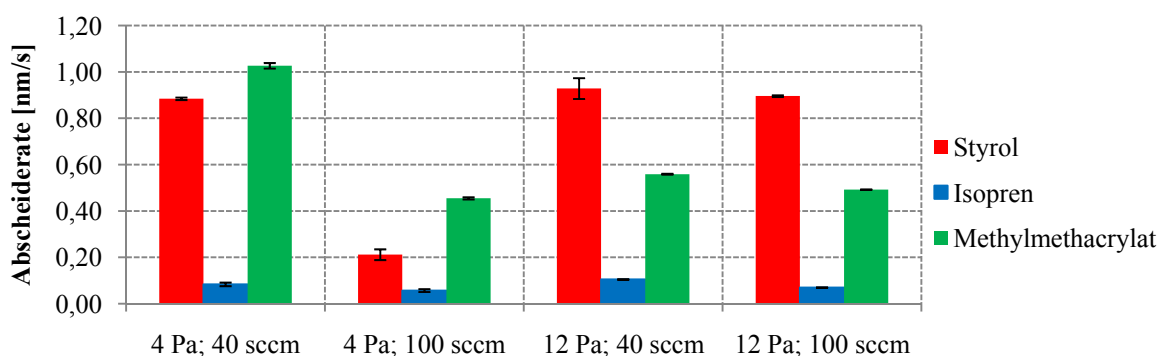


Abbildung 58: Abscheiderate der verwendeten Monomere (kontinuierlichen elektr. Leistung von 200 W)

Durch das Pulsen der Leistung sinkt die Beschichtungsrate von Styrol und MMA, während Schichten aus Isopren bei diesem Betriebsmodus die höchsten Wachstumsraten aufweisen. Die Energieübertragung auf das Monomer in der Gasphase erfolgt im Wesentlichen durch die Elektronen. Steigt deren Temperatur werden die Moleküle verstärkt angeregt bzw. fragmentiert.

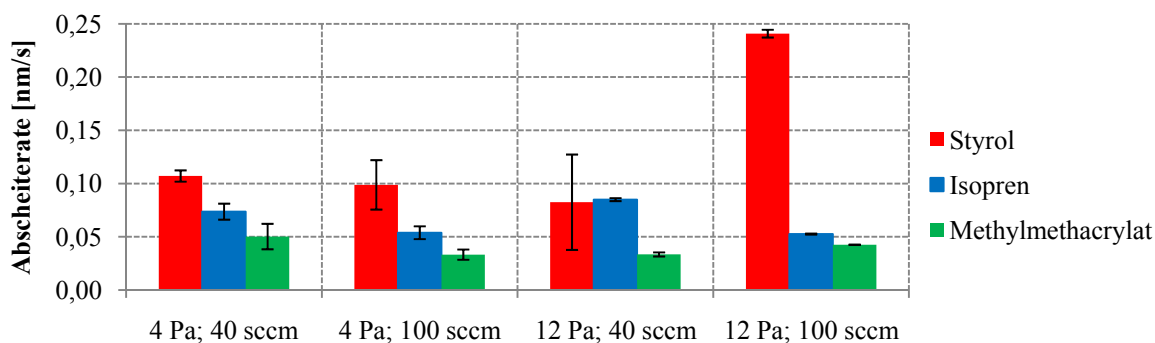


Abbildung 59: Abscheiderate der verwendeten Monomere bei einer gepulsten elektrischen Leistung von 100 W ($f_p = 200$ Hz; $p = 1/4$; $P_{eff} = 20$ W)

Dies zeigt sich im Verlauf der Beschichtungsrate von Styrol bei ähnlichen Verweilzeiten. Im Vergleich zur Elektronentemperatur des Argon-Plasma (Abbildung 55) weist ebenfalls ein Maximum bei $t_v = 6$ s auf.

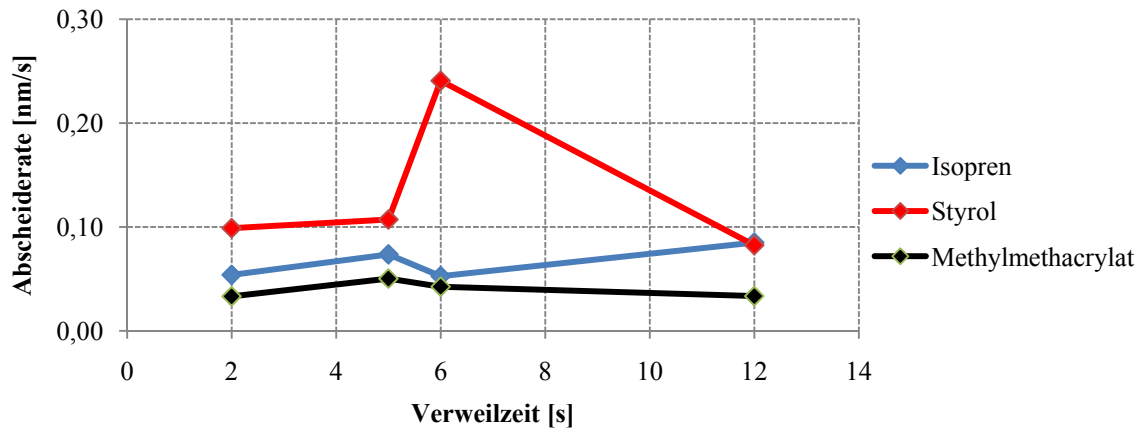


Abbildung 60: Abscheideraten der verwendeten Monomere bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor

Aufgrund der starken Verdünnung des Monomerdampfes mit Argon ($n_{\text{Mo}}/n_{\text{Ar}} = 0,06 \dots 0,12$) ist die Plasmapolymersation im Wesentlichen von den Prozessen in der Gasphase gesteuert. Der weitere Abfall der Beschichtungsrate von MMA und Styrol kann auf die zunehmende Bombardierung der Schicht mit Ionen zurückzuführen sein. Es ist bekannt, dass PMMA-Filme sehr instabil bei Teilchenbeschuss sind [155]. Verringert man die Konzentration des Monomers im Plasma und erhöht die zugeführte Leistung, vergrößert sich der Energieeintrag pro Monomermolekül F_y und die Elektronentemperatur steigt. Dies hat im Falle von Styrol und MMA eine positive Auswirkung auf die Abscheiderate. Wahrscheinlich werden Styrol- und MMA-Teilchen im verstärkten Maße angeregt um Reaktionen zu initiieren bzw. sind die ihre Moleküle stabil gegenüber dem Elektronenbeschuss im Plasma.

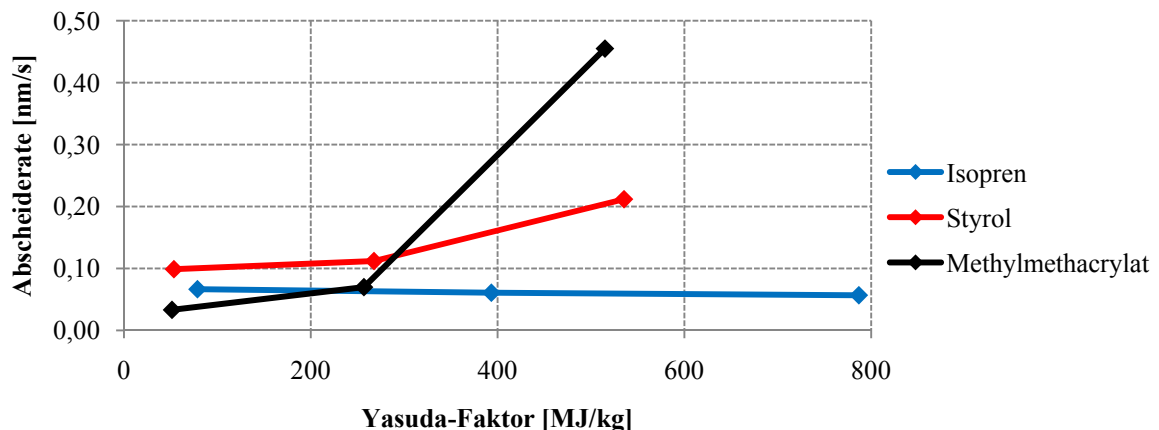


Abbildung 61: Abscheiderate der Monomere in Abhängigkeit vom Energieeintrag

Für Isopren die Änderung der mittleren kinetischen Energien der Elektronen keinen wesentlichen Einfluss auf die Abscheideprozesse zu haben.

4.2.3 Chemische Struktur der Plasmapolymere

Die chemische Struktur der abgeschiedenen Polymerfilme wurde mit ATR-IR-Spektroskopie (Perkin Elmer FTIR-Spektrometer System 2000, Perkin Elmer) untersucht. Dabei wurde ein ATR-Einsatz mit einem Silizium-Kristall verwendet. Vergleicht man die Transmissionspektren der Polymerfilme C und G mit den Beschichtungsdaten bei verschiedenen Energieeinträgen (Abbildung 61) bestätigt sich, dass bei höheren elektrischen Leistungen es verstärkt zu Abbau- bzw. Vernetzungsreaktionen kommt. Die Bande bei 1254 cm^{-1} stammt von $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gerüstschwingungen. Zusätzliche Banden zwischen 1500 und 1600 sind auf CH_2 - und CH_3 -Valenzschwingungen von unterschiedlicher Funktionalität zurückzuführen. Beides deutet auf ein stark vernetztes Polymer hin [156, 157].

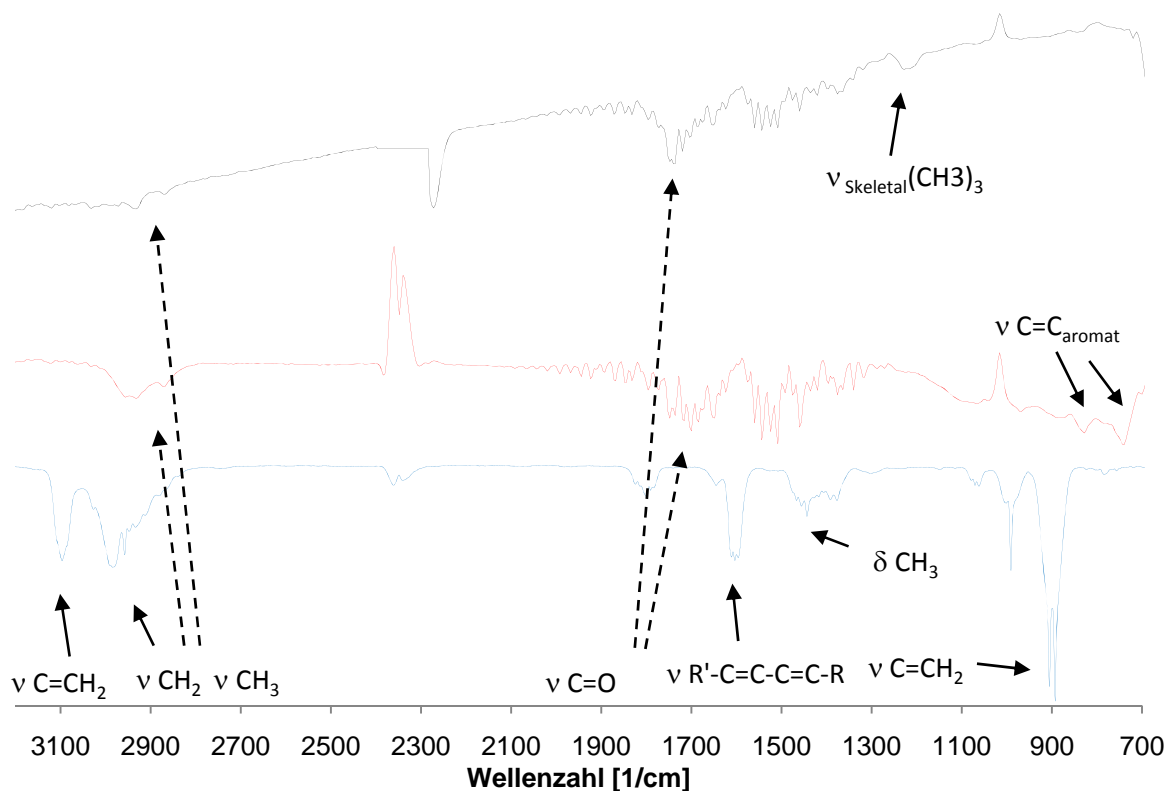


Abbildung 62: ATR-Infrarotspektren von plasmapolymersiertem Isopren
(schwarz: C, $P_{el} = 200\text{ W}$, rot: G, $P_{el} = 20\text{ W}$, blau: Monomer).

Gleichzeitig wird deutlich, dass die typischen Banden bei 3100 cm^{-1} und 1604 cm^{-1} der Doppelbindungen im Monomer verschwinden. Die Aktivierung dieser funktionellen Gruppe durch die Wechselwirkung mit Elektronen im Plasma ist erfolgreich (Abbildung 62). Als weitere strukturelle Veränderung ist die für Diene typische Dimerisierung zu aromatischen

Verbindungen über einen der Diels-Alder-Reaktion ähnlichen Mechanismus anhand von zwei Banden bei 828 und 740 cm^{-1} zu erkennen [158, 159]. Diese treten nur bei einer effektiven Leistungszufuhr von 20 W auf. Bei diesem Mechanismus formieren sich zwei Isopren-Moleküle zu einem 2-Cyclohexan-Derivat, welches unter Wasserstoffabspaltung zu einem aromatischen Intermediat weiterreagieren kann (Abbildung 63).

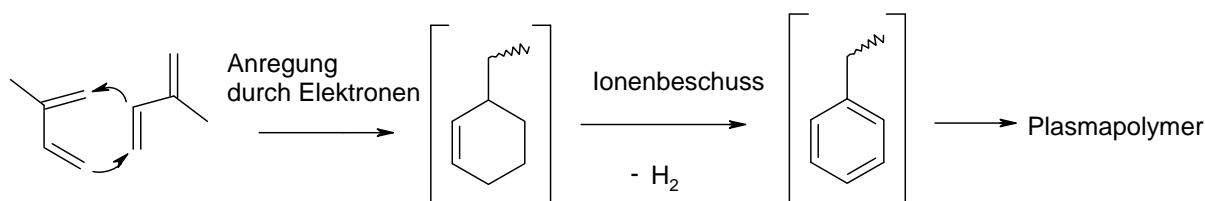
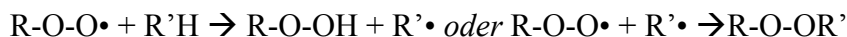
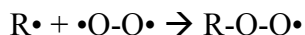


Abbildung 63: Möglicher Mechanismus einer Reaktion des Isoprens zu aromatischen Intermediaten

Diese Reaktion hat eine geringe Aktivierungsenergie und wird daher besonders durch geringe Elektronentemperaturen gefördert. Außerdem oxidieren die abgeschiedenen Filme durch das Handling an Atmosphäre und es bilden sich Carbonylverbindungen. Ein Auslöser dieser Reaktion ist die Einlagerung von Radikalen während der Plasmapolymerisation bzw. die Dehydrierung/Fragmentierung der Filme durch Ionenbeschuss aus dem Plasma. Letzteres wird besonders bei Plasmabedingungen mit hohen Elektronentemperaturen deutlich ($P_{\text{el}} = 200\text{ W}$). Die Intensitäten der Valenzbanden von C-H-Bindungen ($3200 - 2800\text{ cm}^{-1}$) nehmen im Vergleich zu C=O-Banden ($1750 - 1650\text{ cm}^{-1}$) deutlich ab. Gleichzeitig ist auch eine Verschiebung dieser Banden zu höheren Wellenzahlen ($I_{\text{Probe C}} = 1665\text{ cm}^{-1} \rightarrow I_{\text{Probe G}} = 1702\text{ cm}^{-1}$) bei gepulster Leistungszufuhr zu beobachten. Der Luftkontakt ermöglicht die Diffusion von molekularem, biradikalischem Sauerstoff in die Schicht, was zur Rekombination mit radikalischen Kohlenstoffspezies führt [24].



Die entstehenden Peroxyradikale und Peroxide sind (besonders bei höheren Temperaturen) instabil und reagieren im Plasmapolymer weiter. Diese Autooxidation der abgeschiedenen Schichten fördert die Bildung weiterer Radikale und deren Absättigung mit Sauerstoff [160...162]. Da keine Banden der Hydroxyl-Gruppe vorhanden sind, wird vermutlich das Plasmapolymer partiell zu Ketonen, Aldehyden oder Estern oxidiert. Durch die Wechselwirkung mit energiereichen Elektronen ($T_e > E_{\text{C-C-Bindung}}$, siehe Abbildung 57) können die Moleküle auch bereits im Plasma fragmentiert werden.

In Abbildung 64 werden Infrarotspektren von gepulst und kontinuierlich plasmapolymerisiertem Styrol sowie des Monomeren gezeigt. Die für Styrol typischen Banden fehlen besonders bei Filmen, welche mit hoher kontinuierlicher Leistung abgeschieden wurden. Stattdessen nimmt der Gehalt an Carbonylverbindungen infolge der beschriebenen Oxidationsprozesse zu. Die typischen Banden für monosubstituierte Aromaten bei 702 und 768 cm^{-1} des Monomers verschieben sich zu geringeren Wellenzahlen bzw. fehlen teilweise. Die höchsten Elektronentemperaturen würde ausreichen, um die konjugierten Doppelbindungen des Benzolrings zu spalten (Tabelle 14). Ein weiteres Indiz für eine Ringöffnung ist das Fehlen der aromatischen C=C-Valenzschwingungen bei 1600 cm^{-1} bei Schichten mit kontinuierlicher Leistungszufuhr.

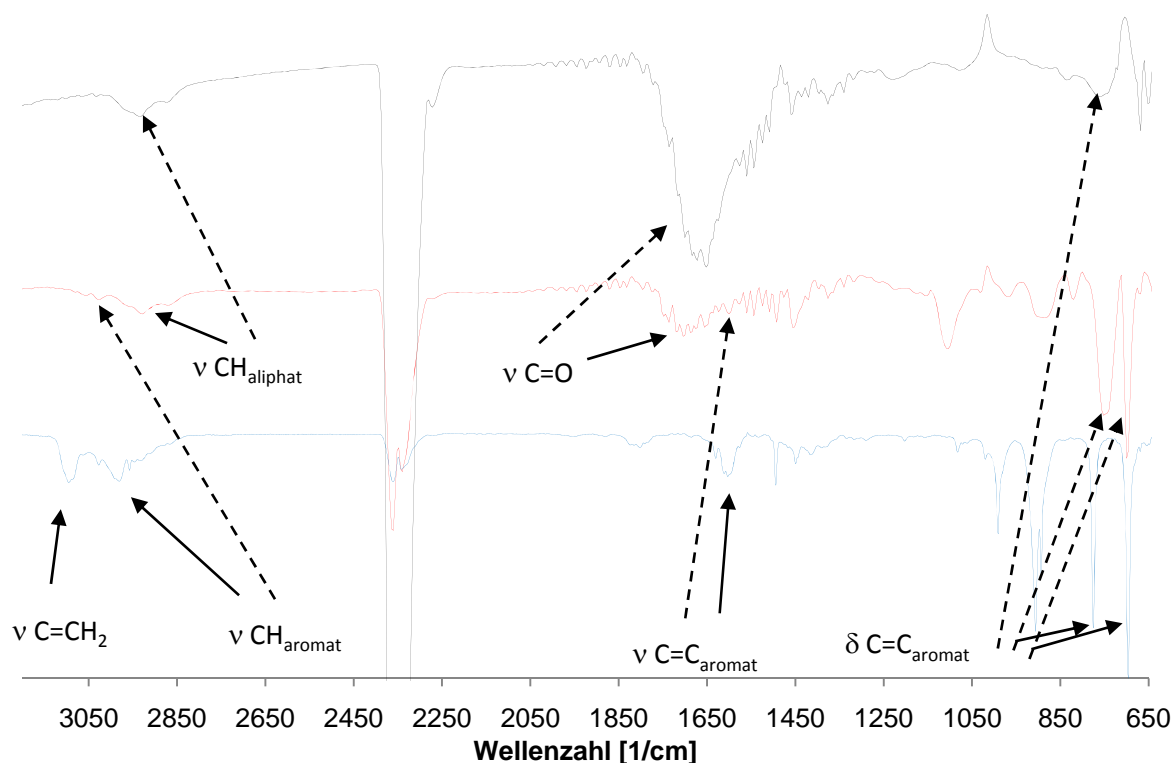


Abbildung 64: ATR-Infrarotspektren von plasmapolymerisiertem Styrol
(schwarz: C, $P_{el} = 200 \text{ W}$; rot: G, $P_{el} = 20 \text{ W}$; blau: Monomer).

Die Zerstörung des aromatischen Ringes könnte in para-Stellung zur Vinyl-Gruppe erfolgen. Durch die anschließende Reaktion mit Luftsauerstoff in der Polymerschicht werden Aldehyde gebildet [158]. Eine weitere Möglichkeit ist die Abspaltung der Vinylgruppe, da das benzoide Radikal mesomeriestabilisiert ist. Es erfolgt die Bildung von aromatischen Ketonen. Die Verschiebung der Carbonylbande zu kleineren Wellenzahlen für Schichten, die mit höherer Leistung ($P_{el} = 200 \text{ W}$) abgeschieden wurden, lässt die Bildung von Ketonen vermuten.

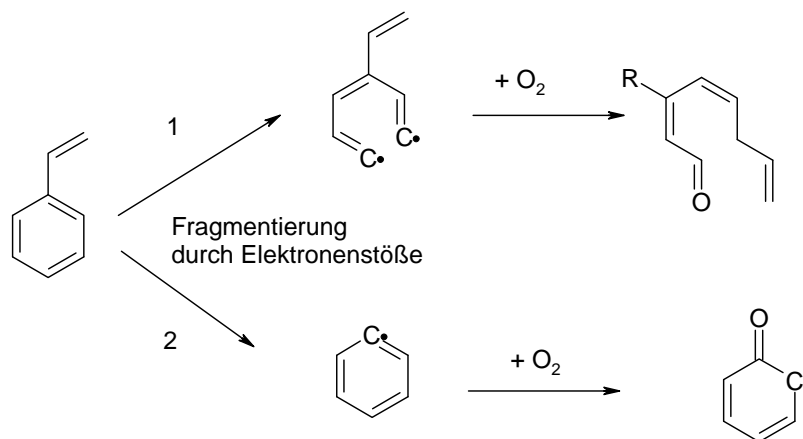


Abbildung 65: Möglicher Mechanismus der Fragmentierung und Oxidation der Styrolmoleküle
(R = Polymeroberfläche)

Die Reaktion 2 ist thermodynamisch infolge Mesomeriestabilisierung des Benzylradikals bevorzugt (Abbildung 65). Die Struktur des Monomers ist in gepulst plasmapolymerisierten Schichten deutlich besser erhalten. Die Abscheiderate wird von der starken Fragmentierung nicht negativ beeinflusst (Abbildung 61). Die Bildung von aliphatischen C-H-Valenzschwingungen (2944 cm^{-1} ; 2884 cm^{-1}) in den abgeschiedenen Filmen zeigt, dass die Plasmapolymerisation parallel weiterhin abläuft. Die geringe Aktivierungsenergie zur radikalischen Polymerisation der Doppelbindung von 3,5 eV wird schon bei geringen elektrischen Leistungen überschritten (vgl. Abbildung 57). Der Polymerisationsgrad von plasmapolymerisierten Styrol wird in der Literatur mit 25 angegeben [159]. Die strukturellen Veränderungen durch Fragmentierung bzw. Umlagerung der abgeschiedenen PMMA-Filme sind weniger gravierend. Dies begründet auch den stärkeren Anstieg der Beschichtungsrate bei zunehmenden Yasuda-Faktor (Abbildung 61). Auch hier wird deutlich, dass die Plasmapolymerisation nach einem überwiegend radikalischen Mechanismus verläuft [163]. Dadurch werden die C-C-Doppelbindungen geöffnet und die Banden (3100 cm^{-1}) sind in den Filmen nicht mehr messbar. Aus diesem Grund kann die starke Bande bei 1100 cm^{-1} nur einer Ethergruppe zugeordnet werden (Abbildung 67) [164]. Wahrscheinlich erfolgt auch hier eine Dimerisierung, welche analog $\text{DIELS}^{28}\text{-ALDER}^{29}$ -Umlagerung erfolgen könnte (Abbildung 66).

²⁸ Otto Diels (1876-1954), deutscher Chemiker, Nobelpreis 1950

²⁹ Kurt Alder (1902-1958), deutscher Chemiker, Nobelpreis 1950

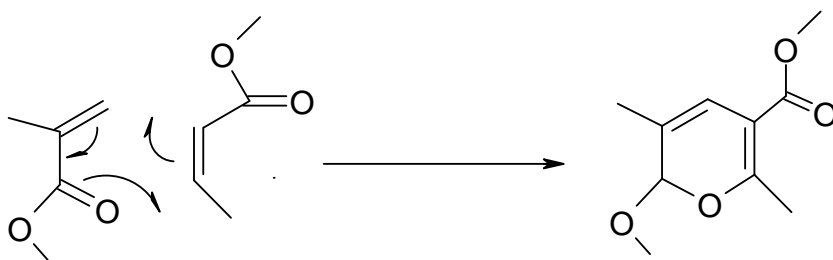


Abbildung 66: Möglicher Mechanismus der Umlagerung der MMA-Moleküle zu cyclischen Ethern

Das Dienophil ist die durch den –I-Effekt der Carbonylgruppe positiv polarisierte Doppelbindung. Diese Reaktion ist typisch für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen (z.B. Dimerisierung von Acrolein) [165]. Durch die Bildung von Radikalen infolge Ionenbeschuss der Schicht, könnten diese Reaktionen initiiert werden. Vergleicht man die ATR-Infrarotspektren der Polymerfilme und ihrer Monomere wird deutlich, dass eine Spaltung der C-C-Doppelbindung analog zur radikalischen Polymerisation in allen Fällen erfolgt.

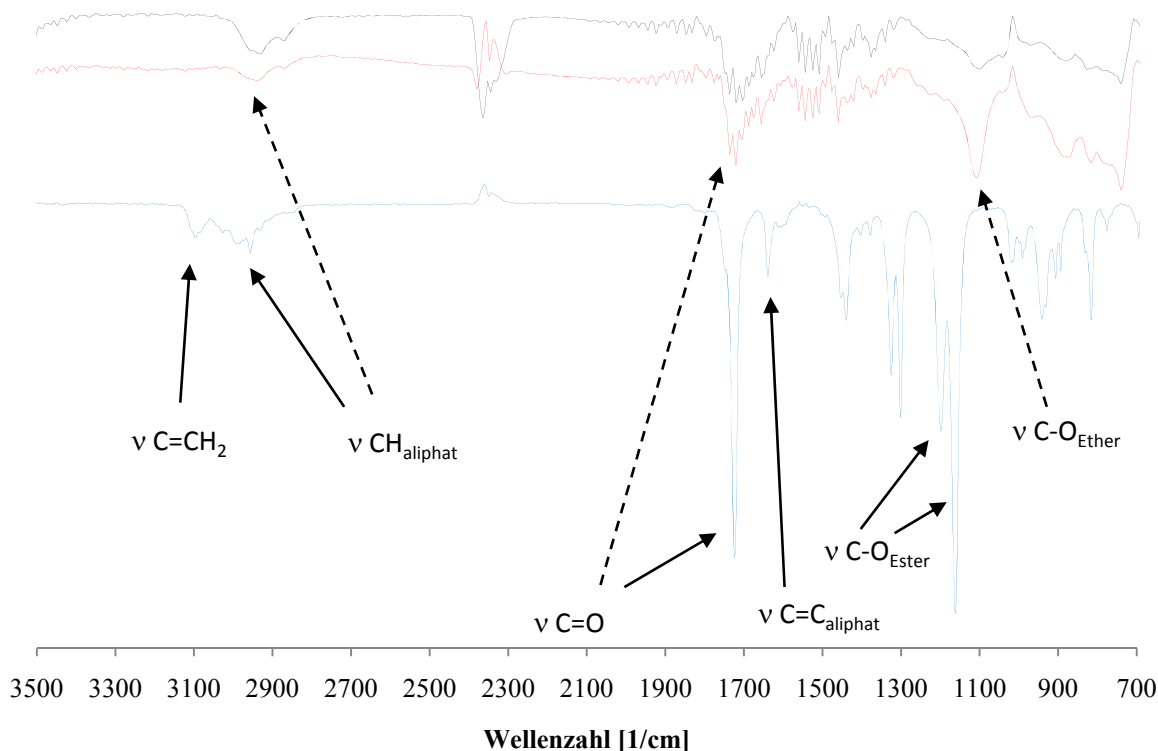


Abbildung 67: ATR-Infrarotspektren von plasmapolymerisiertem MMA
(schwarz: C, $P_{el} = 200\text{ W}$; rot: G, $P_{el} = 20\text{ W}$; blau: Monomer).

Neben vielfältigen Fragmentierungs- und Aktivierungsreaktionen ist die Umlagerung infolge der Aktivierung der Doppelbindungen bei Isopren und MMA vermutlich die Ursache für die Bildung von Aromaten bzw. Ethern.

Infolge von Dehydrierung bzw. dem Bruch der π -Bindung werden Radikale gebildet, welche in der Schicht durch Luftsauerstoff zu Carbonylen weiterreagieren. Während die Dimerisierung besonders bei geringen Elektronendichten und höheren Elektronentemperaturen zu beobachten ist, verhält es sich bei der Oxidation bzw. Bindungsspaltung anders herum. Dies ist bei der Abscheidung von Styrol besonders deutlich anhand der Carbonylbanden zu erkennen. Ein Einfluss von Druck und Verweilzeit im Reaktor ist mit den IR-Messungen nicht festzustellen.

Um den Bindungszustand des Kohlenstoffs und den Gehalt an den Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff zu bestimmen, wurden Messungen mit einem XPS-Spektrometer (PHI ESCA 57000 System, Physical Electronics) durchgeführt. Zur Anregung der Elektronen wurde die charakteristische Mg K α (1253,6 eV) Strahlung verwendet, die eine Halbwertsbreite von 0,7 eV aufweist. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung emittiert ein heißes thoriertes Wolframfilament Elektronen, die auf die Mg-Anode beschleunigt werden. Die elektrische Leistung wurde auf 240 W begrenzt, um die Struktur der analysierten Polymerfilme nicht zu zerstören. Der Halbkugelanalysator filtert die ankommenden Elektronen entsprechend ihrer kinetischen Energie. Zur Analyse der Elektronenenergien wird der CRR-Modus (engl. constant retard ratio) verwendet, bei dem die ankommenden Elektronen um einen konstanten Faktor abgebremst werden. Die Messempfindlichkeit ist hier proportional zur kinetischen Energie der Elektronen (Gleichung 41).

$$\text{Energieaufloesung} = \frac{WE_{\text{kin}}}{2r_0r} \quad \text{Gleichung 41}$$

W Breite des Eintrittsspalts, r_0 mittlerer Analysatorradius

Die kinetische Energie E_{kin} der emittierten Elektronen beträgt 29,4 eV. Die Übersichtsspektren wurden im CRR-Modus mit dem Abbremsfaktor 10 aufgenommen, da dieser Modus einen linearen Zusammenhang zur kinetischen Energie aufweist und eine Quantifizierung ermöglicht. Nach dem Passieren des Analysators wurden die Photoelektronen mit Hilfe von Sekundärelektronenvervielfachern detektiert. Der Austrittswinkel, unter dem die Elektronen detektiert wurden, betrug 15°. Die C 1s-Peaks bei 285,0 eV der Polymerfilme zeigen, dass eine Oxidation des Kohlenstoffgerüsts bei höheren Leistungen stattgefunden hat. Dabei verschiebt sich der C-O-Subpeak von 287 eV (Styrol) zu 289 eV (Isopren, MMA).

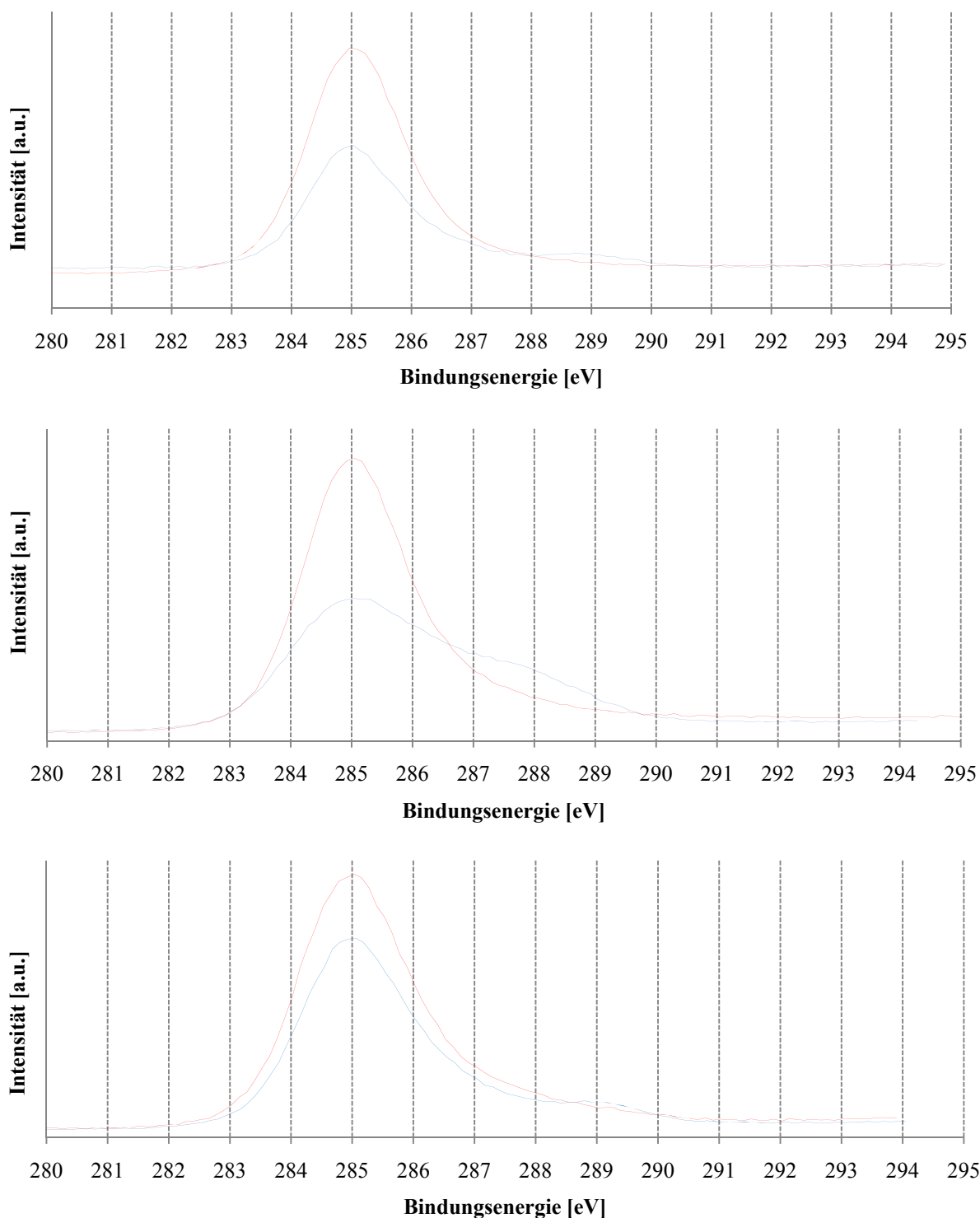


Abbildung 68: *C 1s* – Signale der Polymerfilme aus Isopren (oben), Styrol (mitte) und MMA (unten), welche mit 200 W (blau) und 20 W (rot) abgeschieden wurden

Die breite Schulter im Spektrum von Styrol zeigt, dass ein Gemisch aus unterschiedlich substituierten Ether- und Hydroxyl-Funktionalitäten vorliegt [166]. In Schichten aus Isopren bzw. MMA ist hingegen der Kohlenstoff dreifach mit Sauerstoff verbunden. Die Estergruppen der Acyl-Gruppe im MMA bleiben folglich erhalten. Bei allen C 1s-Signalen

sind keine p-p*-Satelliten vorhanden. Die Konzentration von aromatischen Strukturen ist demnach sehr gering. Die vermutete Ringöffnung (und anschließende Oxidation an Atmosphäre) bei der Plasmapolymerisation von Styrol scheint auch bei geringem Energieeintrag ins Plasma häufig stattzufinden [167], während die Dimerisationsreaktionen eher einen geringen Anteil am Schichtaufbau haben. Ferner ist bei allen Filmen die Peakverbreiterung auf eine vielfältige Vernetzung bzw. eine starke Fragmentierung der Schichten durch Ionenbeschuss aus dem Plasma zurückzuführen.

Die qualitative Auswertung der O 1s-Signale bei 532 eV ergibt eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes bei erhöhtem Energieeintrag während der Abscheidung (Tabelle 19). Dies bestätigt die Bandenvergrößerung in den IR-Spektren.

Tabelle 19: Mit XPS-Spektroskopie gemessene Sauerstoffgehalte der Polymerfilme; $t_v = 6\text{ s}$

Monomer	eff. elektr. Leistung P_{el} [W]	Yasuda-Faktor F_y [J/kg]	Sauerstoffgehalt [Atom-%]
Styrol	200	$5,35 \cdot 10^8$	13,6
	20	$5,35 \cdot 10^7$	11,4
MMA	200	$5,15 \cdot 10^8$	16,1
	20	$5,15 \cdot 10^7$	19,6
Isopren	200	$7,87 \cdot 10^8$	11,4
	20	$7,87 \cdot 10^7$	8,8

Die damit begründete Fragmentierung der Monomere wirkt sich nur bei Isopren als Monomer negativ auf die Beschichtungsrate aus. Die nötige Aktivierungsenergie für einen C-C-Bindungsbruch haben die Elektronen in allen Betriebszuständen der Linearquelle überschritten. Besonders bei mittleren Verweildauern überschreiten ihre kinetische Energie die nächste Energiebarriere zum Brechen von C-C-Doppelbindungen (siehe Tabelle 14 und Abbildung 55). Eine hohe Elektronen- bzw. Ionendichte hat einen stärkeren Ionenbeschuss der abgeschiedenen Filme zur Folge. Dadurch wird die Bildung von freien Radikalen in der Schicht und somit die Autooxidation an der Atmosphäre verstärkt. Vergleicht man den Sauerstoffgehalt von Schichten deren Monomere eine unterschiedliche Verweilzeit im Plasma hatten, wird der Zusammenhang mit der Elektronendichte noch deutlicher. Beide Kurven weisen ein Maximum bzw. ein Minimum bei einer Verweilzeit von 6 s auf (Abbildung 55, Abbildung 69).

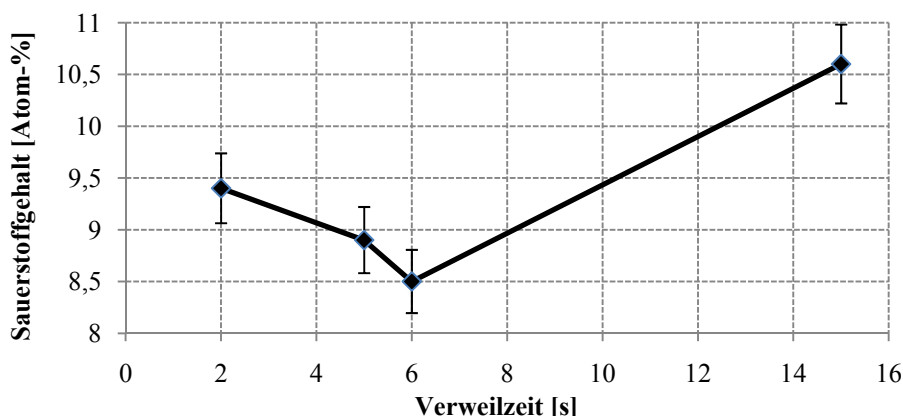


Abbildung 69: Der Sauerstoffgehalt von Styrol-Polymerschichten in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Monomermoleküle im Plasmaraum ($P_{el} = 20 \text{ W}$)

4.2.4 Mechanische Eigenschaften der Filme

Für die Messung der Elastizität und der Härte dünner Polymerfilme ist die Nano-Eindringprüfung. Dabei wird eine Diamantspitze in die zu prüfende Oberfläche hineingedrückt. Der Aufbau ist dem eines Rasterkraftmikroskopes ähnlich und erreicht geringen Eindringtiefen von maximal 200 nm (nach DIN EN ISO 14577). Aus der Kapazitätsänderung eines Dreiplattenkondensators kann die Eindringtiefe und die Gegenkraft ermittelt werden. Die Tests wurden an mit Plasmapolymers beschichteten Siliziumscheiben durchgeführt. Um die Elastizität der Schichten zu bestimmen, wurde die Messspitze des Gerätes (Nanoindenter G200, MTS Nano Instruments) mit einer Frequenz von 75 Hz zum Schwingen angeregt. Aus vier Messungen wurden die Mittelwerte sowie die Standardabweichung (STABW) berechnet. Die Härte H und der Young-Modul E_r sind vergleichbar mit Plasmapolymers, welche in HF-Plasmen bei vergleichbaren Leistungen abgeschieden wurden (Tabelle 20).

Tabelle 20: mechanische Eigenschaften von Plasmapolymers und herkömmlich synthetisierten Polymerfilmen

Monomer	elektr.Leistung P_{el} [W]	Härte H [GPa]	Elastizität E_r [GPa]
Hexan	25...100	0,42...0,68	15,1...9,96 [168]
Ethylcyclohexan	100	0,92...4	10...58 [169]
Tetravinylsilan	25	1,7	13,7 [170]
Ethin	60	3,1	45,9 [171]

Dünne Filme von konventionell synthetisierten Polymeren sind deutlich weicher und weniger elastisch [172]. Der Kurvenverlauf der Härte in Abhängigkeit von der Verweildauer

des Monomers im Plasmaraum des Reaktors ähnelt dem der Elektronendichte im Plasma (Abbildung 55). Die Härte ist ein Indiz für die Dichte der Schicht. Diese wird vor allem durch den Ionenbeschuss aus dem Plasma erhöht [173]. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Bildung von Radikalen mehr durch den Ionenbeschuss der abgeschiedenen Filme und weniger durch Wechselwirkung mit den Elektronen in der Gasphase initiiert wird. Diese Prozesse sind vergleichbar mit der Photoalterung von Polymeren. Bei Bestrahlung mit UV-Licht führt die Oxidation und Vernetzung zur Erhöhung des Young-Moduls und der Härte der Schichten [174, 175].

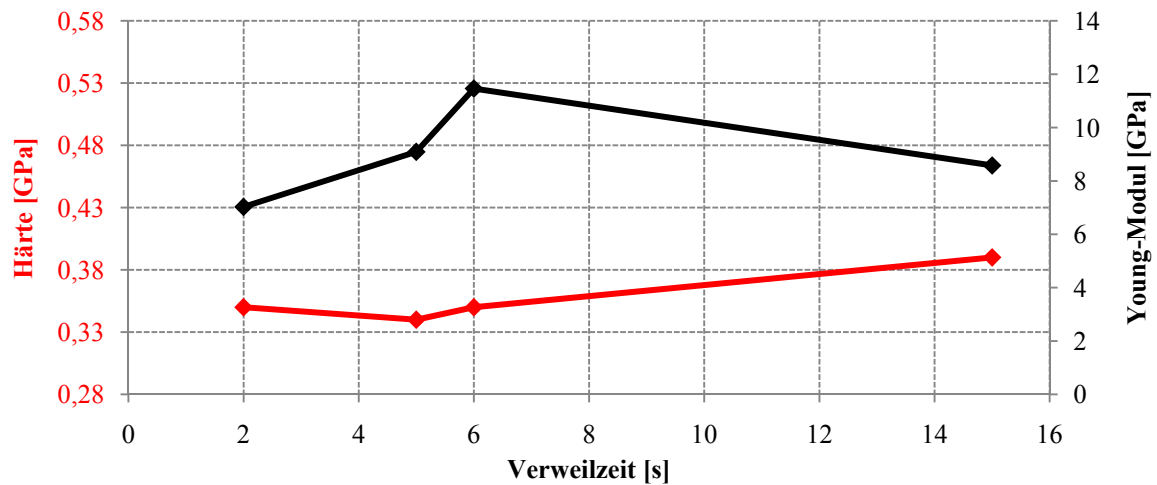


Abbildung 70: Mittels Nano-Eindringprüfung bestimmte Härte und Elastizität von Isopren-Polymerschichten in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Monomers im Plasmaraum des Reaktors ($P_{el} = 20 \text{ W}$)

Im Fall der Plasmapolymere kann von amorphen und hochvernetzten Strukturen ausgegangen werden [33, 70]. Daher sind diese Schichten gummielastisch und der Young-Modul ist direkt abhängig von der Vernetzungsdichte ρ/M_c [177]. Dabei wird angenommen, dass der mittlere Netzknotenabstand im gequollenen r_2 und entquollenen r_0 Zustand gleich ist (Gleichung 42) [178].

$$E_r = 3 \frac{\bar{r}_2}{r_0} \frac{\rho}{M_c} RT \quad \text{Gleichung 42}$$

Die Vernetzungsdichte zeigt ein Maximum bei einer Verweildauer von 6 s. Danach nimmt sie, bedingt durch den zunehmenden Abbau der Schicht, wieder ab.

Tabelle 21: mechanische Eigenschaften von Isopren-Polymerschichten bei verschiedenen Energieeinträgen ins Plasma

Yasuda-Faktor F_y [J/kg]	Härte H [GPa]	STABW [GPa]	Elastizität E_r [GPa]	STABW [GPa]
$7,87 \cdot 10^8$	0,47	0,03	7,9	0,33
$7,87 \cdot 10^7$	0,45	0,12	12,58	2,72

Steigert man die zugeführte elektrische Leistung und somit den Energieeintrag auf die Monomermoleküle, nimmt die Härte leicht zu, während die Vernetzungsdichte abnimmt. Beides kann wieder mit der zunehmenden Fragmentierung im Plasma bzw. den Schichtabbau durch Ionenbeschuss begründet werden.

4.2.5 Eigenschaften der Schichtoberfläche

Für die spätere Charakterisierung des Sensitivität der jeweiligen Kompositschichten mit Silberpartikeln gegenüber organischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ist die Kenntnis der polaren bzw. dispersen Anteile der Oberflächenenergie der Plasmapolymere wichtig. Diese wurde durch Messung von Kontaktwinkeln (OCA – 20 System, dataphysics inc., USA) von Diiodmethan (99,9 %ig, Sigma Aldrich), Ethylenglykol (99 %ig, Sigma Aldrich) und 1-Bromnaphthalin (99,99 %ig, Sigma Aldrich) und anschließender Berechnung mit der OWRK-Methode bestimmt. Der Ansatz nach OWENS, WENDT, RABEL und KÄLBLE (OWRK), unterscheidet zwischen dispersen und polaren Anteilen (Index d und p) der Oberflächenspannung bzw. der Grenzflächenspannung γ_{SL} zwischen Filmoberfläche und Flüssigkeit. Somit ergibt sich eine erweiterte Beschreibung der Adhäsionsarbeit W_a (Gleichung 43).

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{SL}^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_{SL}^p} \quad \text{Gleichung 43}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Young-Dupré-Gleichung ein, ergibt sich folgende Geradengleichung (Gleichung 44).

$$\frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad \text{Gleichung 44}$$

Ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_L bekannt, wird der linke Ausdruck der Gleichung über $\sqrt{(\gamma_L^p/\gamma_L^d)}$ aufgetragen und aus der Steigung der Geraden der polare Anteil γ_S^p und aus dem Achsenabschnitt γ_S^d der disperse Anteil der Oberflächenspannung der Filmoberfläche berechnet werden [179]. Hierzu ist die Bestimmung der Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung notwendig (Tabelle 22). Da sich die OWRK-Methode vor allem bei der Charakterisierung polymerer Oberflächen bewährt hat, werden in dieser Arbeit sämtliche Kontaktwinkelmessungen nach diesem Verfahren ausgewertet [180].

Tabelle 22: Oberflächenspannungen γ der verwendeten Mess-Flüssigkeiten, aufgeteilt in polare (γ_L^p) und disperse (γ_L^d) Anteile

Flüssigkeit	γ_L [mJ/m ²]	γ_L^p [mJ/m ²]	γ_L^d [mJ/m ²]
Ethylenglykol	48,0	19,0	29,0
Diiodmethan	50,8	2,3	48,5
1-Bromnaphthalin	22,8	12,8	10,0
Wasser	72,8	51	21,8

Der polare Anteil der Oberflächenenergie korreliert gut mit dem Sauerstoffgehalt der Styrol-Polymerschichten bei geringen Leistungen (Abbildung 69 und Abbildung 71 unten). Die Schichten dieses Monomers zeigen einen deutlichen Sprung ihrer Polarität, wenn sie mit einer höheren Leistung abgeschieden werden. Infolge dessen sinkt auch der Wasser-Kontaktwinkel auf Werte von 14 bis 33° ab (siehe Kapitel 8.9). Ähnliche Zusammenhänge gelten auch für die Schichten aus Isopren und MMA.

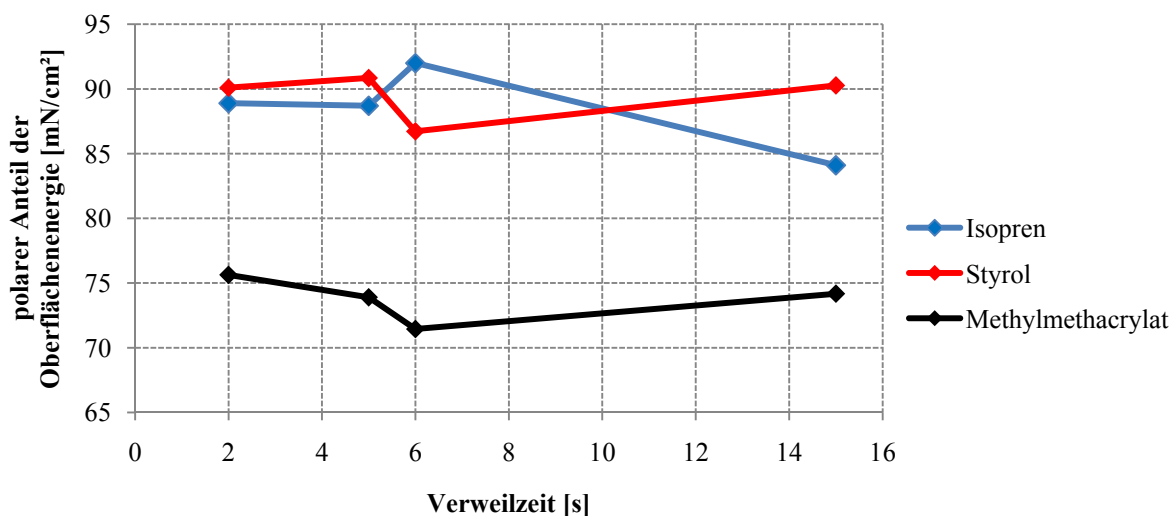


Abbildung 71: polarer Anteil der Oberflächenenergie (in logarithmischer Auftragung) in Abhängigkeit von der Verweilzeit (rot: Styrol; schwarz: MMA; blau: Isopren); Ordinate in logarithmischer Aufteilung; $P_{el} = 20$ W

Während die polaren Anteile der Oberflächenenergien von Isopren-Polymerschichten mit steigender Verweildauer zunehmen ist für MMA der Trend gegenläufig. Durch die vermehrte Dichte an Ionen und den dadurch nachgewiesenen Abbau durch Oxidationsprozesse lässt sich dieses Phänomen im Fall von Isopren erklären. Bei MMA führen diese Prozesse erst zu einem Anstieg des polaren Anteils bis zu einer Verweilzeit von 6 s. Der anschließende Abfall, welcher auch bei höheren Energieeinträgen zu beobachten ist, kann mit der teilweisen Dimerisierung (Abbildung 66) zusammenhängen. Diese wandelt Carbonyl- in Etherfunktionalitäten mit geringerer Polarität der C-O-Bindung um. Einen größeren Einfluss hat der sinkende Sauerstoffgehalt durch die Bildung von flüchtigen Verbindungen im Plasma, wie es bei einer Steigerung der eingekoppelten Leistung zu messen ist. Bis auf Isopren stimmen die Tendenzen von Sauerstoffgehalt und Oberflächenenergie bei Erhöhung der Energiezufuhr in das Plasma überein (siehe Tabelle 19). Ungewöhnlich ist, dass Styrol-Polymerschichten genau den umgekehrten Trend im Vergleich zum Sauerstoffgehalt der Schicht wiedergeben (Abbildung 69). Wahrscheinlich spielen hier weitere Einflüsse wie Verschmutzung und Rauigkeit der Oberfläche eine Rolle.

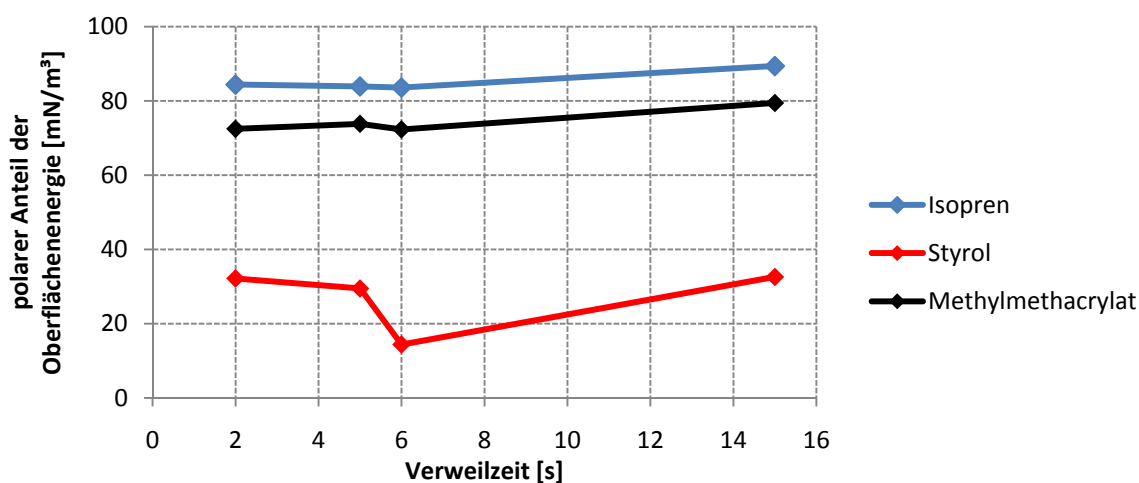


Abbildung 72: polarer Anteil der Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Verweilzeit (rot: Styrol; schwarz: MMA; blau: Isopren); Ordinate in logarithmischer Aufteilung; $P_{el} = 200 \text{ W}$

Die Erkenntnisse aus ATR- und XPS-Messungen werden in Abbildung 73 bestätigt. Durch den zunehmenden Energieeintrag in das Plasma nimmt der Sauerstoffgehalt und somit die Polarität der Oberfläche von Isopren-Polymerschichten zu. Durch den Verlust an Sauerstoff infolge der gleichen Prozesse (Ionenimplantation, Wechselwirkung mit energiereichen Elektronen im Plasma) sinkt der polare Anteil der Oberflächenenergie der MMA-Schichten.

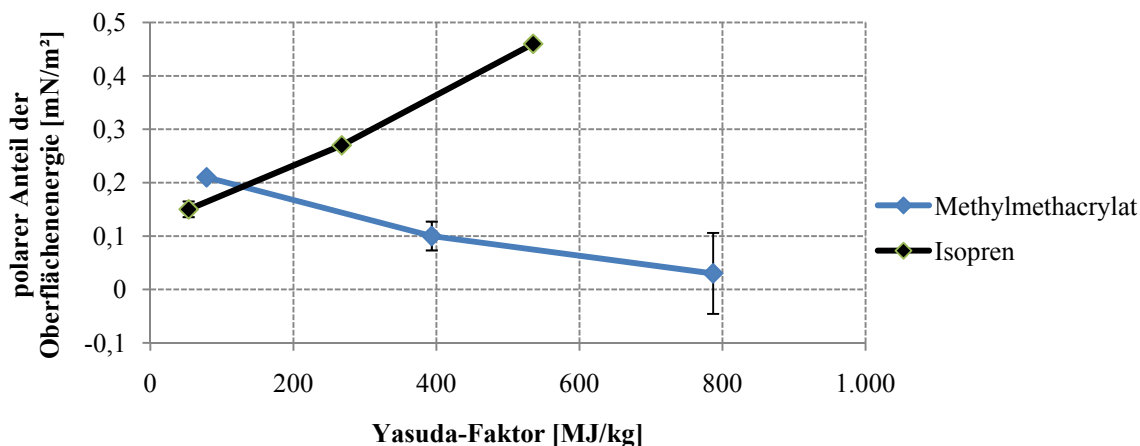


Abbildung 73: polarer Anteil der Oberflächenenergie in Abhängigkeit vom Energieeintrag (schwarz: Isopren; blau: MMA), $t_v = 6\text{ s}$

Der durchschnittliche absolute Fehler der Dreifach-Messungen mit Wasser lag bei $0,9^\circ$. Die Schichten sind folglich wenig verunreinigt bzw. mit Partikeln belegt.

Die absoluten Fehler der Berechnung des polaren Anteils der Oberflächenenergie liegen zwischen $0,0001$ und $2,016\text{ mN/m}^2$ (siehe Kapitel 8.9). Sie wurden aus den Korrelationskoeffizienten R der linearen Regression anhand des in Kapitel 8.5 beschriebenen Verfahrens berechnet. Um Alterungseffekte zu untersuchen, wurden die Schichten nach 10 Tagen Lagerung an Atmosphäre erneut vermessen. Die Änderungen des Wasser-Kontaktwinkels lagen im Fehlerbereich der Messung. Die zugehörigen Werte sind in Kapitel 8.9 zu finden.

4.2.6 Wechselwirkung Plasmapolymer-Schichten mit organischen Lösungsmitteln

Die reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) eignet sich besonders um geringe Änderungen der Schichtdicke zu detektieren. Daher ist sie für Quellungsmessungen an dünnen, hochvernetzten Schichten die Methode der Wahl. Hier sollen nur wesentliche Aspekte der RIfS als Methode zur optischen Messung der Quellung der Plasmapolymere in organischen Lösungsmitteln erläutert werden. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf Fachbücher und Artikel verwiesen [181...186]. Mit RIfS kann eine zeitaufgelöste Bestimmung der optischen Schichtdicke (das Produkt aus physikalischer Schichtdicke d_p und Brechungsindex n) dünner Schichten ($d = 270 \dots 2000\text{ nm}$) auf transparenten Substraten durchgeführt werden. Hierbei wird das Phänomen der Reflexion und Interferenz von Licht an Phasengrenzen ausgenutzt (Abbildung 74).

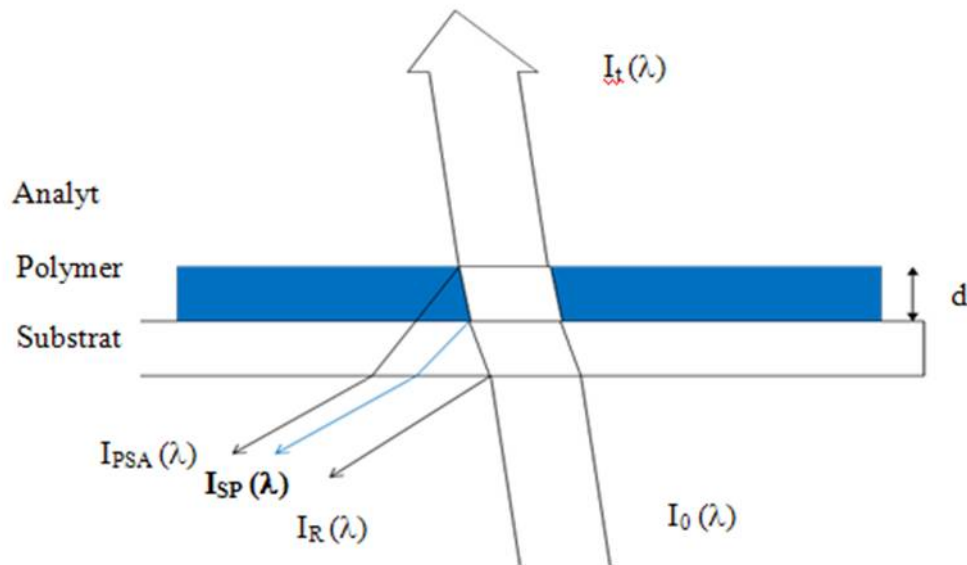


Abbildung 74: Darstellung der Reflexion und Interferenz an planparallelen Phasengrenzen

Die Teilstrahlen, die von den Phasengrenzen Substrat/Polymer (I_{SP}) und Polymer/Analyt (I_{PSA}) reflektiert werden, können miteinander interferieren. Bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge λ und dem Winkel ϕ auf dünne Filme auf transparenten Substraten kann die resultierende Intensität I_{res} als Cosinusfunktion der optischen Schichtdicke beschrieben werden (Gleichung 45, Gleichung 46).

$$I_{res}(\lambda) = I_{SP} + I_{PSA} + 2\sqrt{I_{SP}I_{PSA}}\cos\left(\frac{4\pi\Delta}{\lambda}\right) \quad \text{Gleichung 45}$$

$I_0(\lambda)$

$$\Delta = 2d_P\sqrt{n_P^2 + n_0^2\sin^2\phi_1} \quad \text{Gleichung 46}$$

Es entsteht eine periodische, wellenlängenabhängige Modulation des reflektierten Lichts. Die Lage der Extremwerte λ_{Ex} ist durch die Schichtdicke d_P bestimmt.

$$\lambda_{Ex} = \frac{\Delta}{k} \quad \text{Gleichung 47}$$

Mit ganzzahligen Vielfachen von k wird ein Maximum beschrieben. Aus Gleichung 46 lässt sich einfach die Abhängigkeit der Lage eines Extrempunktes durch die Änderung der optischen Schichtdicke (nd_P) bestimmen.

$$\frac{\partial\lambda_{Ex}}{\partial d_{1P}} = \frac{2\sqrt{n_P^2 + n_0^2\sin^2\phi_1}}{k} \quad \text{Gleichung 48}$$

Dabei wird angenommen, dass bei Schichtdickenänderung die Brechzahl der Polymerschicht n_p konstant bleibt. Aus diesem Grund werden Lösungsmittel mit ähnlichen Brechzahlen n_0 wie die Plasmapolymerschichten verwendet. Außerdem sind für kleine Brechzahlenverhältnisse sowie für senkrechte Einfallsstrahlen die größten Verschiebungen der Extremums λ_{Ex} zu erwarten. Bei der Wechselwirkung zwischen Analyt und sensibler Schicht n_p ändert sich die optische Schichtdicke und die Lage des Extremums. Um die Intensität der Interferenzen zu verstärken, wird der Unterschied der Brechzahlen zwischen Substrat und Polymer erhöht, indem auf den Glasträger eine 600 nm dicke Schicht aus Titandioxid mittels reaktivem Sputtern aufgebracht wird. Für die Messungen wurde ein Spektrometer (Carl Zeiss MMS 14 Bit, Carl Zeiss AG, Jena) mit einer Photodiode als Detektor einem PMMA-Lichtleiter verwendet.

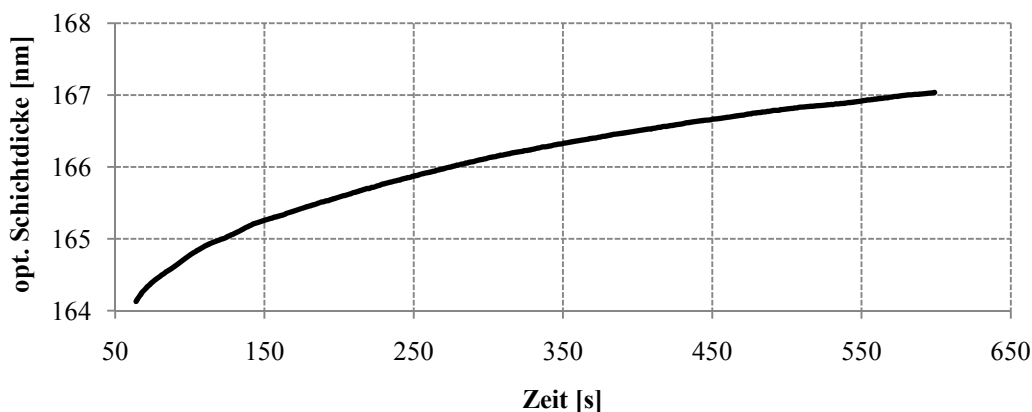


Abbildung 75: zeitaufgelöste Quellung von MMA-Plasmapolymerschichten ($P_{el} = 20 \text{ W}$; $f_{Ar} = 100 \text{ sccm}$; $f_{Mo} = 8 \text{ sccm}$; $F_y = 5,15 \cdot 10^7 \text{ J/kg}$; $t_v = 2 \text{ s}$) in Ethanol

In einer speziell angefertigten Messzelle wurden die beschichteten Glassubstrate horizontal fixiert. Als Quellmittel wurden Ethanol, Aceton, Chloroform und Toluol (geordnet nach abnehmender Polarität) verwendet. Die absolute Quellung ist wie erwartet sehr gering. Besonders PMMA-Schichten, welche mit geringer Leistung abgeschieden wurden, zeigen jedoch messbare Schichtdickenänderungen bis zu 3 nm (Abbildung 75, Abbildung 76, Abbildung 77). Der Schichtabbau ist hier niedrig, bzw. der Polymerisationsgrad ist höher als bei hochenergetisch abgeschiedene Polymerschichten. Des Weiteren werden die spezifischen Unterschiede im Lösungsverhalten sichtbar. Das polare MMA-Plasmapolymere zeigt mit Ethanol die größten Wechselwirkungen.

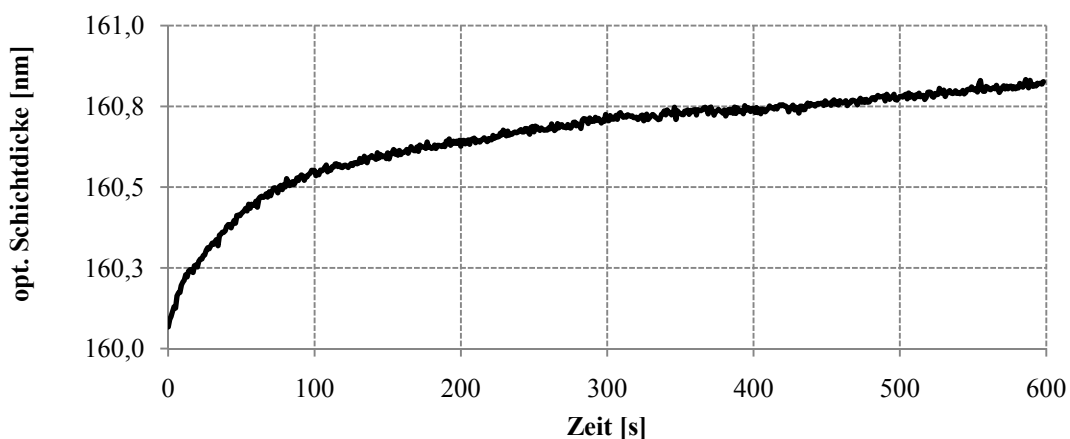


Abbildung 76: zeitaufgelöste Quellung von MMA-Plasmapolymerschichten $P_{el} = 20 \text{ W}$; $f_{Ar} = 100 \text{ sccm}$; $f_{Mo} = 8 \text{ sccm}$; $F_y = 5,15 \cdot 10^7 \text{ J/kg}$; $t_v = 2 \text{ s}$ in Chloroform

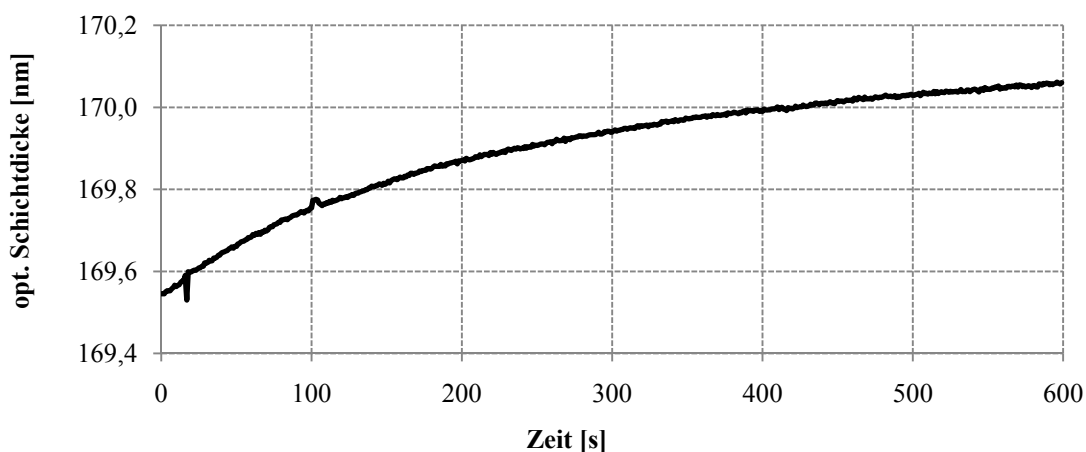


Abbildung 77: zeitaufgelöste Quellung von MMA-Plasmapolymerschichten ($P_{el} = 20 \text{ W}$; $f_{Ar} = 100 \text{ sccm}$; $f_{Mo} = 8 \text{ sccm}$; $F_y = 5,15 \cdot 10^7 \text{ J/kg}$; $t_v = 2 \text{ s}$) in Toluol

Der Unterschied der Brechzahl zwischen Schicht und Lösungsmittel beträgt max. 0,141 (Tabelle 23). Durch die Penetration der Schicht mit dem Lösungsmittel sinkt der Brechungsindex, so dass die physikalische Schichtdicke über den gemessenen absoluten Werten liegt. Eine genaue Aussage über die Brechzahl der gequollenen Schicht ist mit dieser Messmethode nicht möglich.

Tabelle 23: Brechzahlen der Plasmapolymere und der verwendeten Lösungsmittel ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

Plasmapolymers-Schicht		Analyt	
Isopren	1,501...1,561	Toluol	1,497
Styrol	1,63...1,677	Ethanol	1,490
MMA	1,5...1,508	Chloroform	1,446
		Aceton	1,360

Für die mögliche Verwendung der Schichten als Sensoren für organische Lösungsmittel sind das Ansprechverhalten (Sensitivität) und die Selektivität wichtig. Daher wurden die Anstiege der Messkurven für verschiedene Plasmapolymers-Lösungsmittel-Kombinationen verglichen (Abbildung 78).

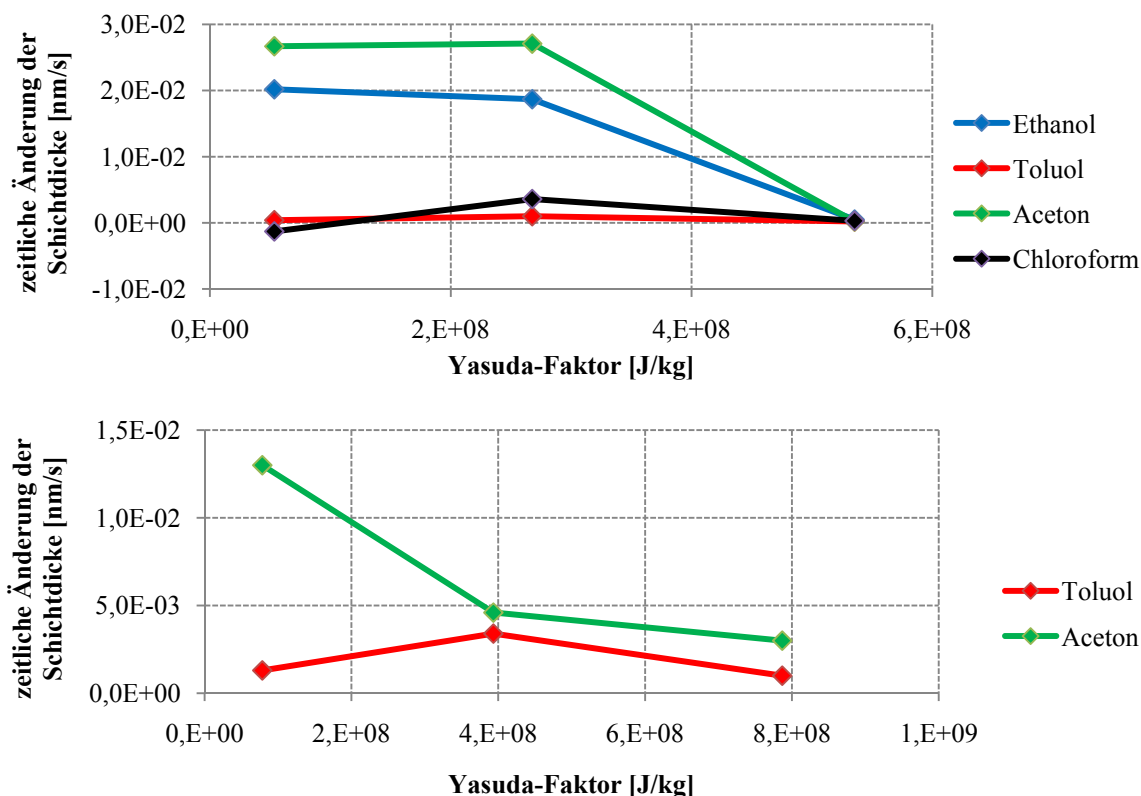


Abbildung 78: Anstieg der Schichtdicke pro Zeiteinheit in Abhängigkeit vom Yasuda-Faktor für MMA (oben) und Isopren (unten)

Die Messdauer wurde auf jeweils 300 s festgelegt. Das Ansprechverhalten wird von der Polarität der Oberfläche und dem Vernetzungsgrad bzw. der Polarität des Bulk-Materials beeinflusst. Vergleicht man die Quellungsgeschwindigkeit mit dem polaren Anteil der Oberflächenenergie (Abbildung 73) wird deutlich, dass bei steigendem Energieeintrag während der Plasma-Abscheidung je nach Monomer sowohl die Oberflächen- (MMA) als auch die Bulkeigenschaften (Isopren) für die Diffusion des Lösungsmittels in das polymer Netzwerk bestimmend sind. Die starke Oxidation von Styrol-Plasmapolymerschichten zeigt sich auch in der bevorzugten Quellung in sonst eher untypischen polaren Lösungsmitteln. Die aus MMA und Isopren abgeschiedenen Schichten zeigen hingegen eine zu PMMA analoge Wechselwirkungen zu den verwendeten Lösungsmitteln (Abbildung 79) [187].

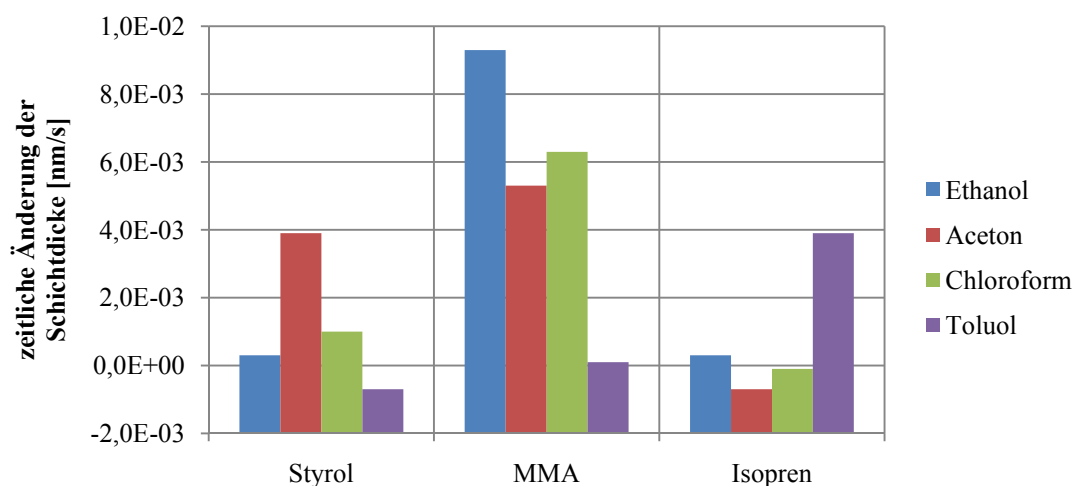


Abbildung 79: Quellungskinetik der verschiedenen Polymer-Lösungsmittel-Kombinationen ($P_{el} = 200 \text{ W}$; $f_{Ar} = 100 \text{ sccm}$; $f_{Mo} = 5 \text{ sccm}$; $p_{LQ} = 12 \text{ Pa}$; $t_v = 6 \text{ s}$)

Die verwendeten Polymerschichten zeigen eine hinreichende Selektivität und ein gutes Ansprechverhalten in online-Messungen im kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom. Die Sprünge in den Messkurven stammen von den Reflexen an der Phasengrenze Schicht/Flüssigkeit. Dort wird die Variation der Brechungsindizes am stärksten detektiert (Abbildung 80). Die Haftung der Schichten auf dem Substrat war in allen Fällen sehr stabil.

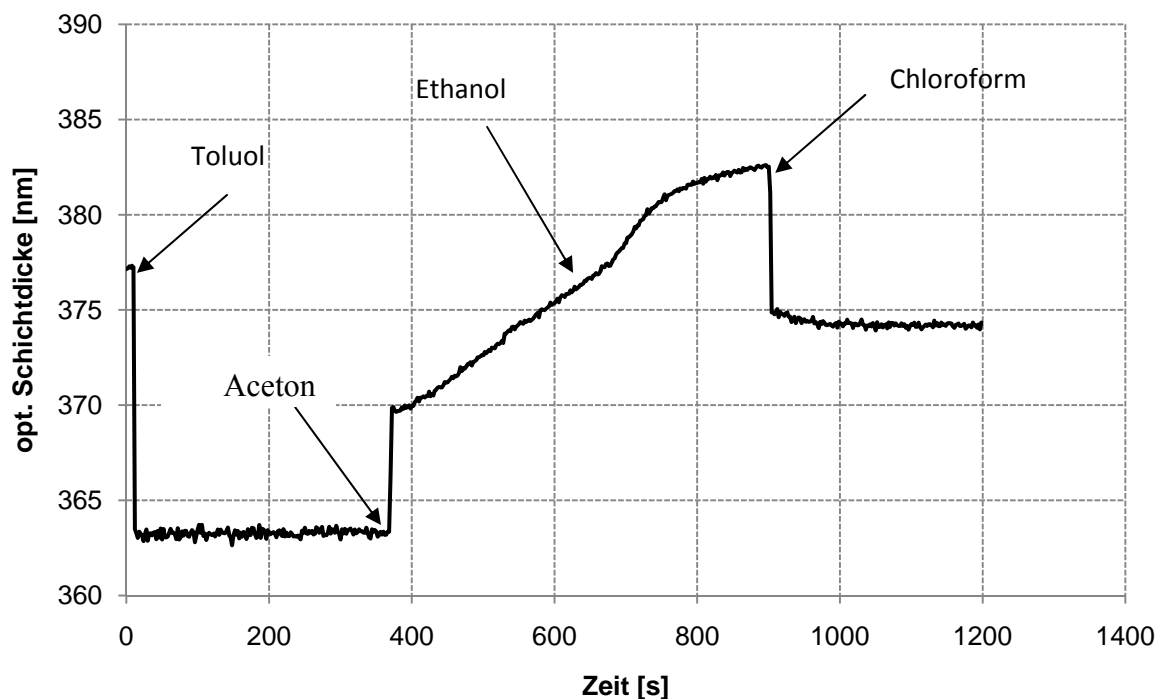


Abbildung 80: kontinuierliche Messung des Quellverhaltens einer MMA-Plasmapolymerschicht ($P_{el} = 20 \text{ W}$; $f_{Ar} = 100 \text{ sccm}$; $f_{Mo} = 5 \text{ sccm}$; $p_{LQ} = 4 \text{ Pa}$; $F_y = 2,57 \cdot 10^8 \text{ J/kg}$; $t_v = 2 \text{ s}$)

Anhand der Strömungsberechnungen (siehe Kapitel 8.1) konnte die Ursache für die Inhomogenität der Schichtdicken gefunden werden. Die Öffnungen zum Absaugen des Restgases aus dem Reaktor wurden dementsprechend angepasst. Die Charakterisierung der Entladungsbedingungen ergibt, dass die Änderung der Elektronendichte im Fehlerbereich der Berechnung liegt. Die Elektronentemperatur erreicht Maximalwerte von 10 eV bei einer Verweilzeit von sechs Sekunden bzw. 18 eV bei einem Energieeintrag von 67,1 MJ/kg, was einer elektrischen Leistung von 200 W entspricht. Die Beschichtungsrate der Monomere Styrol, Isopren und MMA liegen im Bereich 0,05...1 nm/s. Im Fall von Styrol und MMA sind sie stark von der zugeführten elektrischen Leistung abhängig. Obwohl die Elektronen bei diesen Bedingungen genügend Energie besitzen, um die Moleküle zu fragmentieren, wirkt sich dies nicht negativ auf das Schichtwachstum aus. Anhand der ATR-Infrarotspektren lassen sich Erkenntnisse über die Veränderung der chemischen Struktur der Schichten in Abhängigkeit der zugeführten elektrischen Leistung erkennen. Bei allen Präkursoren sind in den Schichten keine Doppelbindungen enthalten. Dies ist ein Indiz für den vollständigen Umsatz durch radikalische Mechanismen in der Gasphase bzw. in der Plasmapolymers-Schicht. Allerdings sind auch Abbaureaktionen durch Autoxidationsprozesse zu beobachten. Diese werden durch die Reaktion von freien Radikalen in der Schicht mit Luftsauerstoff initiiert. Des Weiteren finden Vernetzungsreaktionen und Dimerisierungsreaktionen statt. Dies konnte durch XPS-Analysen bestätigt werden. Besonders Plasmapolymere aus Styrol zeigen eindrucksvoll, dass eine erhöhte Elektronentemperatur zur verstärkten Oxidation der Schichten führt. Infolge von Abbaureaktionen sinkt der Sauerstoffgehalt von MMA-Plasmapolymers. Um das Quellverhalten der Plasmapolymere in organischen Lösungsmitteln zu beurteilen, wurden die polaren Anteile der Oberflächenenergie ermittelt. Die Werte korrelieren nur bei Schichten aus MMA und Isopren mit den Sauerstoffgehalten der Schichten. Dies kann durch Einflüsse der Oberflächenrauigkeit bzw. geringerer Sauerstoffkonzentration an der Schichtoberfläche begründet werden. Die Erkenntnis aus ATR- und XPS-Messungen, dass die Vernetzung der Plasmapolymere mit steigendem Energieeintrag zunimmt, zeigt sich durch den geringeren Quellungsgrad. Die starke Oxidation des Styrol-Plasmapolymers äußert sich durch Quellung in eher untypischen polaren Lösungsmitteln wie Aceton. Das spezifische Quellungsverhalten in organischen Lösungsmitteln der anderen beiden Vertreter ist ihren konventionell synthetisierten Polymeren vergleichbar.

5 Charakterisierung der Silber-Polymer-Nanokomposite

Die Kombination der Gasflusssputterquelle mit der Linearquelle ergibt neue Möglichkeiten zur Abscheidung von Polymerkompositen [143]. Durch die Einlagerung von Silber-Nanopartikeln in Plasmapolymere können leitfähige Komposite als dünne und homogene Schichten abgeschieden werden. Die wechselseitige Beschichtung der Proben mit Partikeln und Plasmapolymere in Kombination mit dem drehbaren Probenhalter ermöglicht die Abscheidung von homogenen Kompositen (Abbildung 82) und Schichtsystemen mit definierten Schichtdicken der Einzelschichten (Abbildung 81).

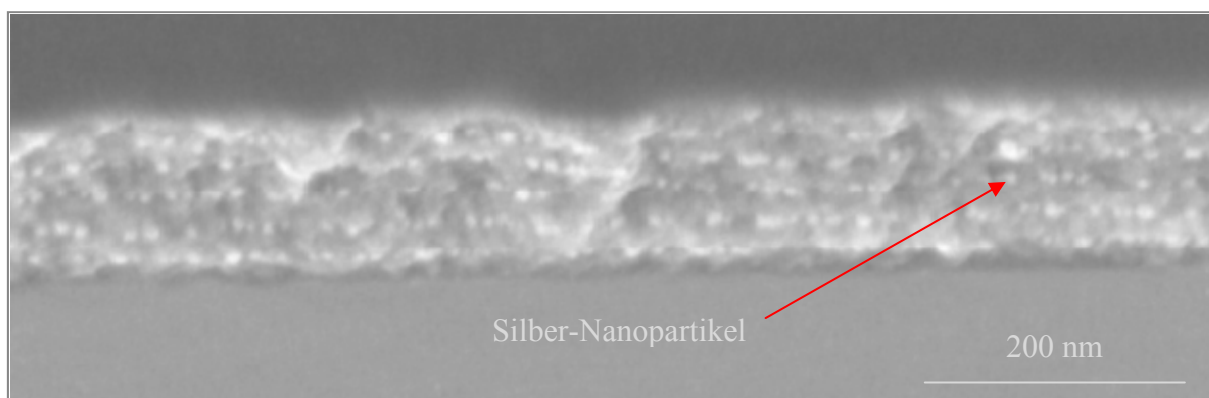


Abbildung 81: REM-Aufnahme einer Multischicht aus Silberpartikeln und Isopren-Plasmapolymere

Die Größenverteilung der Partikel in den Schichten ist ähnlich homogen wie ohne die Matrix aus Plasmapolymere (siehe Kapitel 4.1.3). Aufgrund der unscharfen Übergänge zwischen Partikel und Plasmapolymere ist anhand der TEM-Bilder keine Berechnung der Partikelgrößenverteilung möglich (Abbildung 83).

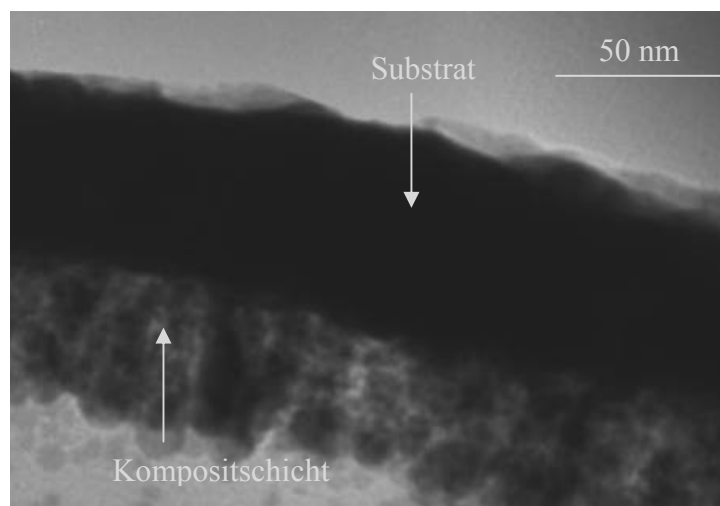


Abbildung 82: TEM-Aufnahme eines homogenen Silber-Isopren-Komposites

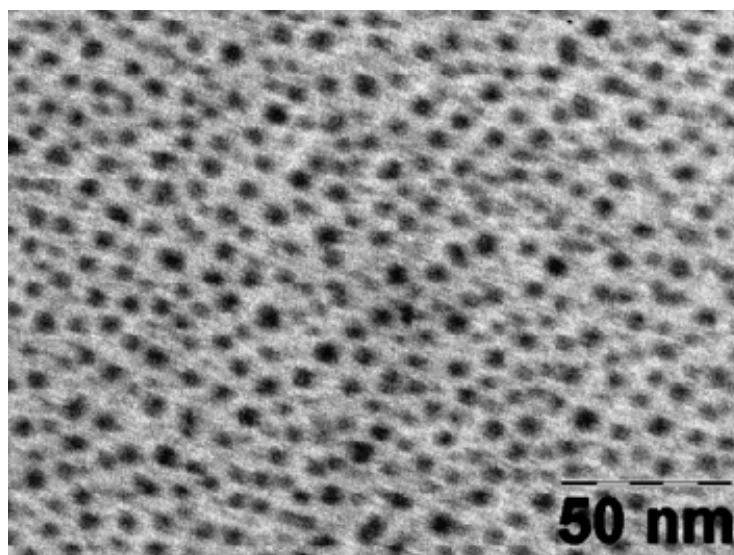


Abbildung 83: TEM-Aufnahme eines homogenen Silber-Isopren-Komposites

Die elektrisch leitfähigen Kompositschichten aus Silberpartikeln und Plasmapolymer-Matrix werden hinsichtlich ihrer elektrischen und sensitiven Eigenschaften untersucht. Diesbezüglich sind die Detektion von Krafteinwirkung und der qualitative Nachweis von organischen Lösungsmitteln die hauptsächlich untersuchten sensorischen Funktionen. Basierend auf der Änderung des elektrischen Widerstandes eines leitfähigen Komposites durch Änderung der Konzentration an metallischen Partikeln wird ein Sensorprinzip entwickelt (Abbildung 84).

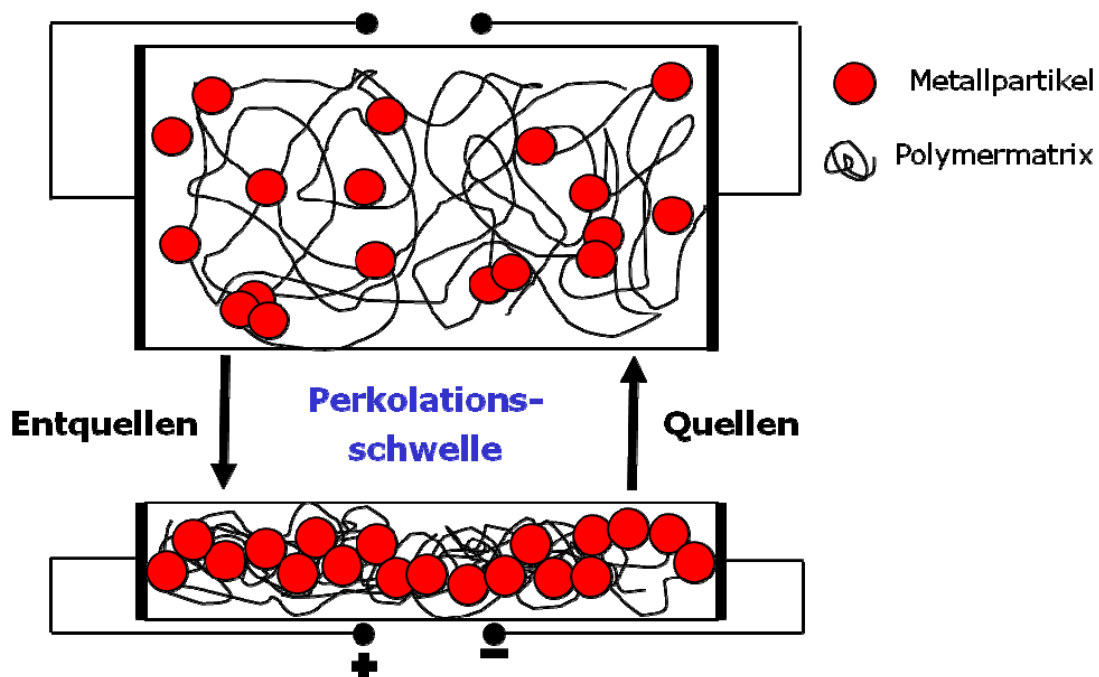


Abbildung 84: Wirkungsweise der sensitiven Kompositschichten

Die Wechselwirkungen der Komposite mit organischen Lösungsmitteln werden hinsichtlich dieser Kriterien beurteilt:

- Empfindlichkeit
- Arbeitsbereich
- Selektivität
- Linearität
- Ansprechzeit
- Hysterese
- Stabilität
- Lebensdauer

5.1 Perkulationsverhalten der Silber-Nanopartikel

Um die Empfindlichkeit zu maximieren, sollte der Füllgrad der Partikel nahe der Perkulationsschwelle liegen. Es wurden verschiedene Verfahren getestet, um das Perkulationsverhalten der Silberpartikel zu charakterisieren. Der Flächenwiderstand (4-Punkt-Messung) der reinen Silberschichten in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit zeigt eine exponentielle Zunahme des Widerstandes bis zu einer minimalen Schichtdicken von 130 nm (Abbildung 85).

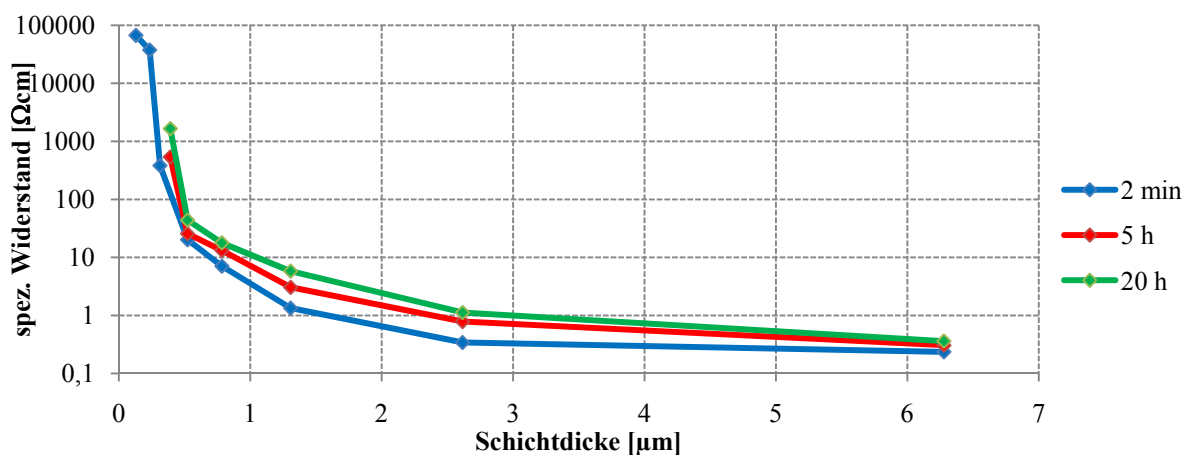


Abbildung 85: Flächenwiderstand der reinen Silberschichten auf Polyethylenterephthalat nach Lagerung unter Atmosphäre ($P_{el} = 4 \text{ kW}$; $f_{Ar} = 3 \text{ slpm}$; $p_{GFS} = 73 \text{ Pa}$)

Die Abscheiderate von Silber beträgt bei den eingestellten Parametern $4,36 \cdot 10^{-1} \text{ nm/s}$ und die Partikelgröße ca. 8 nm. Bereits in der Perkulationsschwelle sind großflächige und zusammenhängende Anhäufungen von Partikeln auf dem Substrat (poliertes Silizium) zu sehen (Abbildung 86, Bild A). Deren Durchmesser beträgt in etwa das Zehnfache der Partikelgröße. Beim Übergang in eine geschlossene Schicht sinkt der Widerstand um eine Größenordnung.

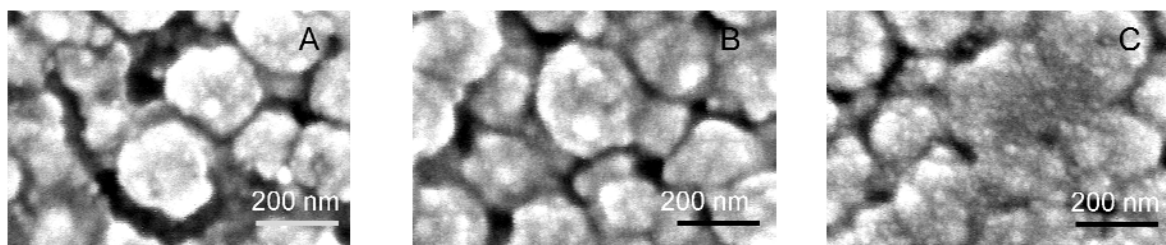


Abbildung 86: REM-Aufnahmen der reinen Silberschichten auf PET-Substrat, abgeschieden mit einer Dauer von 15 s (A); 30 s (B) und 50 s (C)

Die Silberschichten wurden bis zu 20 Stunden an der Atmosphäre gelagert und erneut vermessen. Der Widerstand steigt dadurch um durchschnittlich $(4,07 \pm 1,81) \text{ Ωcm}$. Infolge

der größeren Oberfläche bei Schichten mit getrennten Partikeln (Abbildung 86, Bild A) ist die Auswirkung von Oberflächenreaktionen stärker. Dadurch erhöht sich der Widerstand bei gleichen Alterungsbedingungen deutlich stärker, so dass die Werte für Schichten mit geringer Dicke nicht mehr im Messbereich liegen (siehe Kapitel 8.11). Da Silberoxid nicht stabil ist, sind Schwefelverbindungen des Silbers für die verminderte Leitfähigkeit verantwortlich [154]. Um diesen störenden Einfluss auszuschließen, wurde die Messung des Widerstandes in situ während der wechselseitigen Beschichtung mit Silber und Isopren durchgeführt. Der Messaufbau und die Elektrodenstruktur sind in Kapitel 8.10 dargestellt. Durch die Variation des Argon-Gasflusses in der GFS wurde der Volumenfüllgrad P der Silberpartikel in den Komposit-Schichten eingestellt und parallel der Widerstand gemessen. Unter 57 Vol-% an Silber in der Schicht kommt es zu einem starken Anstieg des Widerstandes (Abbildung 87)

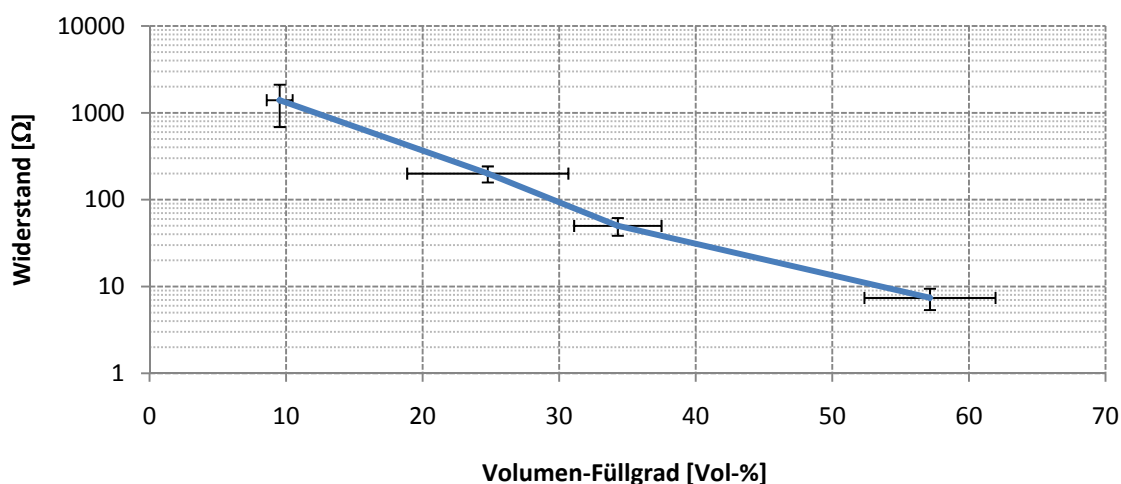


Abbildung 87: Widerstandsverlauf für verschiedene Volumenfüllgrade an Silber in Isopren [188]

Da eine hohe Selektivität des Sensors hin zu hohem Widerstand gewünscht ist, wurde der Füllgrad an Silber durch leichte Variation des Argon-Flusses in der GFS auf 57 Vol-% eingestellt. Mit dem verwendeten Messgerät konnten keine höheren Widerstände gemessen werden, daher kann über den weiteren Verlauf der Widerstandskurve nur spekuliert werden. Für die elektrischen Quellungsmessungen sind Füllgrade oberhalb der Perkolationsschwelle optimal, da bei einer weiteren Ausdehnung durch die Wechselwirkung der Plasmapolymerschicht mit dem Lösungsmittel die Konzentration der Silberpartikel abnimmt und der Widerstand steigt. Somit wird die Perkolationsschwelle durchschritten, was zu einer maximalen Signalausbeute führt. Eine weitere Möglichkeit den Silbergehalt der Schichten einzustellen ist die Anzahl der Multischichten. Bei 20 Wechselschichten kann aus der

Drehzahl des Probenhalters von 3,5 U/min eine Gesamtbeschichtungszeit von 87 s abgeschätzt werden. In diesem Bereich beginnt der exponentielle Anstieg des Widerstandes (Abbildung 88). Bei ähnlichen Bedingungen sind ohne Matrix geringere Beschichtungszeiten notwendig (Abbildung 85).

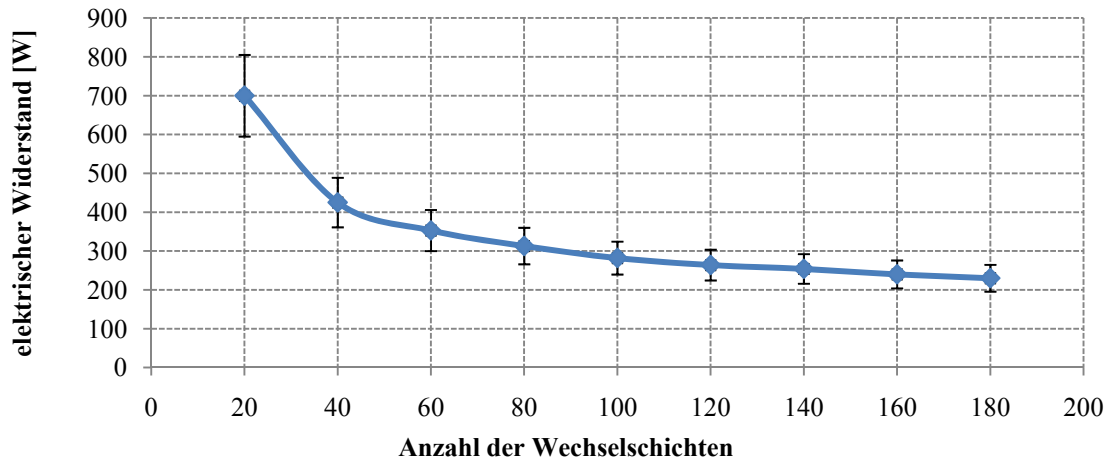


Abbildung 88: Einfluss der Anzahl der Wechselschichten auf den Widerstand der Komposit-Schicht
($P_{el} = 4 \text{ kW}$; $f_{Ar} = 4 \text{ slpm}$; $p_{GFS} = 73 \text{ Pa}$)

Um das Ansprechverhalten bzw. das Signal-Rausch-Verhältnis des Sensors zu optimieren, ist es wichtig den Volumenanteil der Matrix möglichst hoch zu halten. Deshalb müssen möglichst große Partikel abgeschieden werden. Laut den Erkenntnissen der statistischen Auswertung in Kapitel 4.1.3 haben die Kombination von Gasfluss und elektrischer Leistung der Gasflusssputterquelle den stärksten Einfluss auf die Größe der Partikel. Allerdings ist die elektrische Leistung auf 4 kW begrenzt, da bei höheren Energiedichten im Plasma Bogenentladungen auftreten. Diese stören die Plasmaprozesse und können die Plasmaquelle und die Spannungsversorgung schädigen. Da eine Kühlung des Substrats mit flüssigem Stickstoff im Drehmodus des Probenhalters nicht möglich ist, werden bei maximalem Gasfluss von 5 slpm keine runden Partikel mit enger Größenverteilung erhalten (siehe Kapitel 4.1.3, Abbildung 49). Daher wird dieser auf 4 slpm begrenzt. Um die Abbaureaktionen durch Wechselwirkungen der Monomermoleküle mit Elektronen im Plasma zu unterdrücken und den Vernetzungsgrad der Plasmapolymers-Schichten gering zu halten, wurde die Leistungszufuhr gepulst (Puls-Pausen-Verhältnis = $\frac{1}{4}$), um die effektive elektrische Leistung zu senken. Außerdem muss die Kombination aus Druck und Argon-Gasfluss so gewählt werden, dass die Elektronentemperatur am niedrigsten ist (vergleiche Abbildung 53) (Tabelle 24).

Tabelle 24: optimierte Prozessparameter zur Abscheidung der Silber-Plasmapolymer-Komposite

Prozessparameter	Linearquelle	Gasflusssputterquelle
Druck [Pa]	4	66
Argon-Fluss [sccm]	40	4000
Monomer-Fluss [sccm]	5	-
elektr. Leistung [W]	20	4000

Die Partikel sollen homogen verteilt in den Schichten verteilt sein, daher wird der Probenhalter kontinuierlich mit einer Drehzahl von 3,5 U/min gedreht. Damit der Sensor schnell reagiert, sollen die Schichten möglichst dünn sein und eine hohe Quellungsgeschwindigkeit aufweisen. Aus diesem Grund wurden je 200 Lagen des Plasmapolymers bzw. der Silberpartikel pro Komposit-Schicht abgeschieden. Als Plasmapolymere wurden vor allem Isopren sowie MMA eingesetzt, da diese im Gegensatz zu Styrol chemisch stabiler gegenüber den Wechselwirkungen mit den Elektronen und Ionen des Plasmas sind (siehe Kapitel 4.2.3).

5.2 Elektrische Transporteigenschaften der Komposite

Ein weiteres Indiz für das perkolative Verhalten der Silber-Plasmapolymer-Kompositschichten ist das Temperaturverhalten des Widerstandes bei verschiedenen Füllgraden ober -bzw. unterhalb der Perkolationsschwelle. Dieser Zusammenhang zwischen der Temperatur T und dem Widerstand R wird durch den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes α beschrieben (Gleichung 49).

$$\alpha(T) = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$$

Gleichung 49

Dieser ändert sein Vorzeichen mit Überschreitung der Perkolationsschwelle (Abbildung 89). Dies ist ein Anzeichen dafür, dass sich der Mechanismus der elektrischen Leitung ändert. Das ohmsche Verhalten ist typisch für hochgefüllte Schichten, während im Konzentrationsbereich unterhalb der Perkolationsschwelle P_c ($P < P_c$) das Komposit einem Halbleiter gleicht (siehe Kapitel 2.5.1).

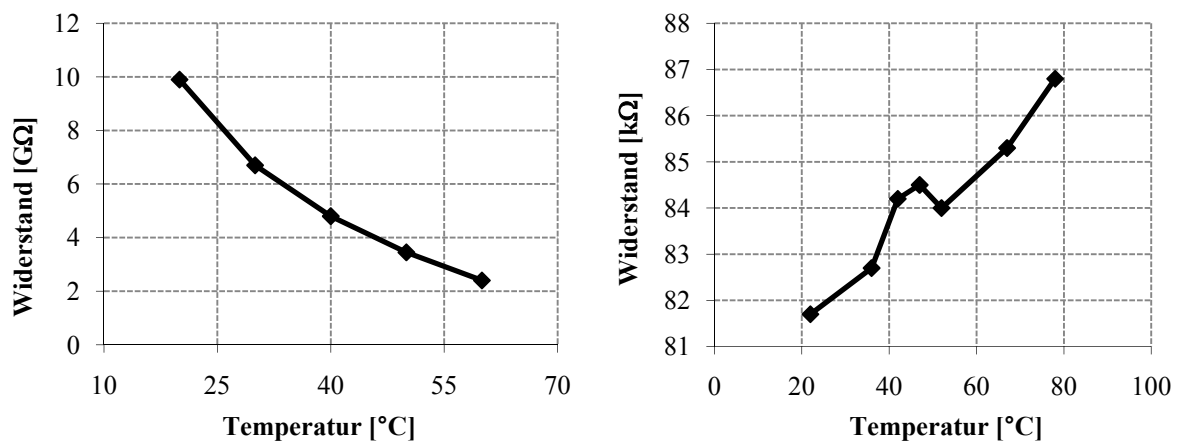


Abbildung 89: Widerstandsänderung einer Silber-Isopren-Schicht bei Erwärmung oberhalb (rechts) und unterhalb (links) der Perkolationsschwelle

Nach Lagerung der Komposit-Schichten an Atmosphäre steigt der Widerstand um den Faktor 1,5. Dieser Vorgang kann durch Evakuierung bis zu einem gewissen Grad revidiert werden. (Abbildung 90).

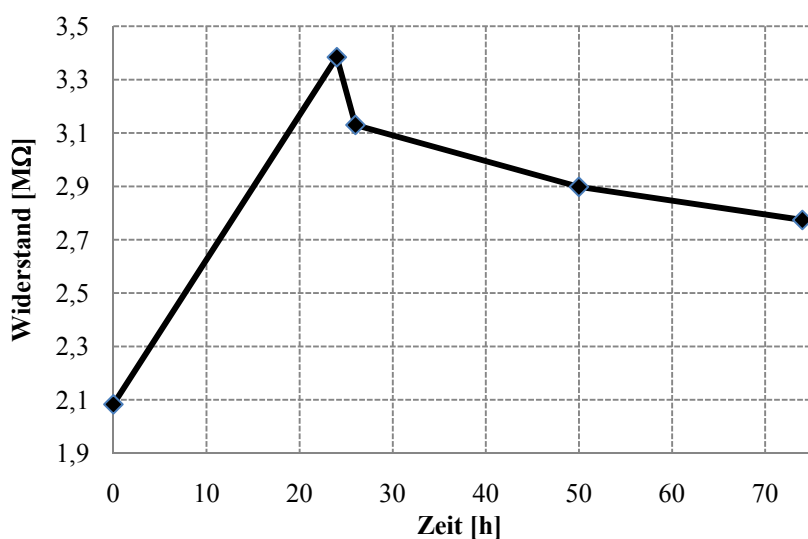


Abbildung 90: Widerstandsänderung einer Silber-Isopren-Schicht bei Lagerung unter Atmosphäre/Vakuum ($p_{\min} = 10^{-3} \text{ Pa}$)

Eine mögliche Erklärung für dieses teilweise reversible Verhalten, ist die Quellung der Schichten durch Wasseraufnahme, infolge der hohen Polarität der Plasmapolymere (siehe Kapitel 4.2.5). Dieser Vorgang wurde auch durch die optische Veränderung der Oberfläche deutlich (Abbildung 91). Des Weiteren können die Silberpartikel im gequollenen Netzwerk leichter wandern. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit der Migration im elektrischen Feld, da die Messungen durch Anlegen einer Gleichspannung von einem Volt durchgeführt worden. Da die Agglomeration der Partikel unter diesen Bedingungen irreversibel ist, werden die, durch Perkulationsprozesse gebildeten, Leiterpfade zerstört und der Widerstand erreicht nicht mehr den Ausgangswert.

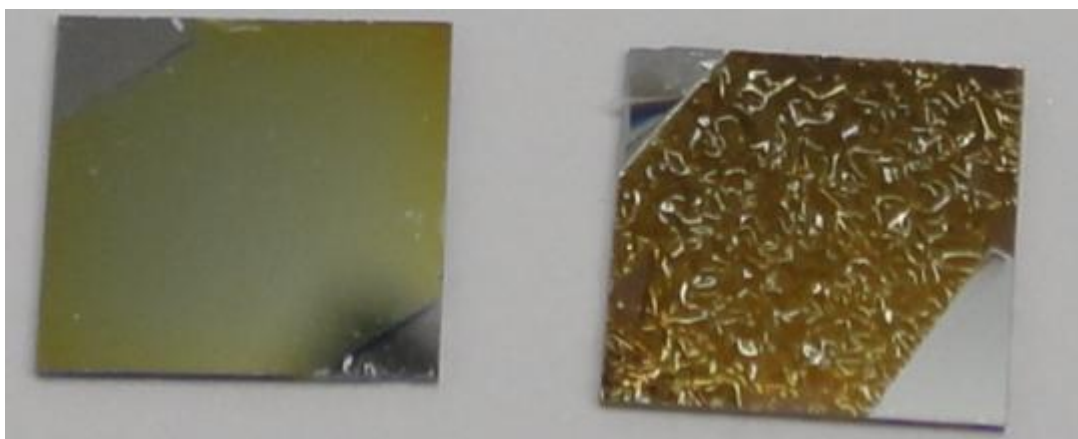


Abbildung 91: Isopren-Plasmapolymerschicht auf Silizium-Substrat vor (links) und nach (rechts) Lagerung an Atmosphäre.

Durch den Ausschluss der Umwelteinwirkungen (Feuchte, reaktive Gase) werden die Ursachen der zeitlichen Widerstandsänderungen auf Migrationsprozesse der Silber-

Nanopartikel in der Komposit-Schicht reduziert. Somit verringert sich der Drift des gemessenen Widerstandswerte (bezogen auf den Grundwiderstand) auf $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, wenn die Schichten unter Vakuum vermessen werden (Abbildung 92). Eine Diffusion der Silberpartikel in die Elektroden würde den Füllgrad senken und somit ebenfalls zur Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit beitragen.

Eine wichtige Kenngröße von Sensoren und elektronischen Bauelementen ist das Rauschen. Es ist eine stochastische Schwankung um den gemessenen Wert und kann daher als Varianz angegeben werden. Das Widerstandsrauschen (bei 1V Speisespannung) unter Vakuumbedingungen wurde durch aus dem Korrelationskoeffizienten R^2 der linearen Regression nach Gleichung 30 (siehe Kapitel 4.1.1) bestimmt. Die Varianz der Reststreuung beträgt $5,34 \cdot 10^8 \Omega$.

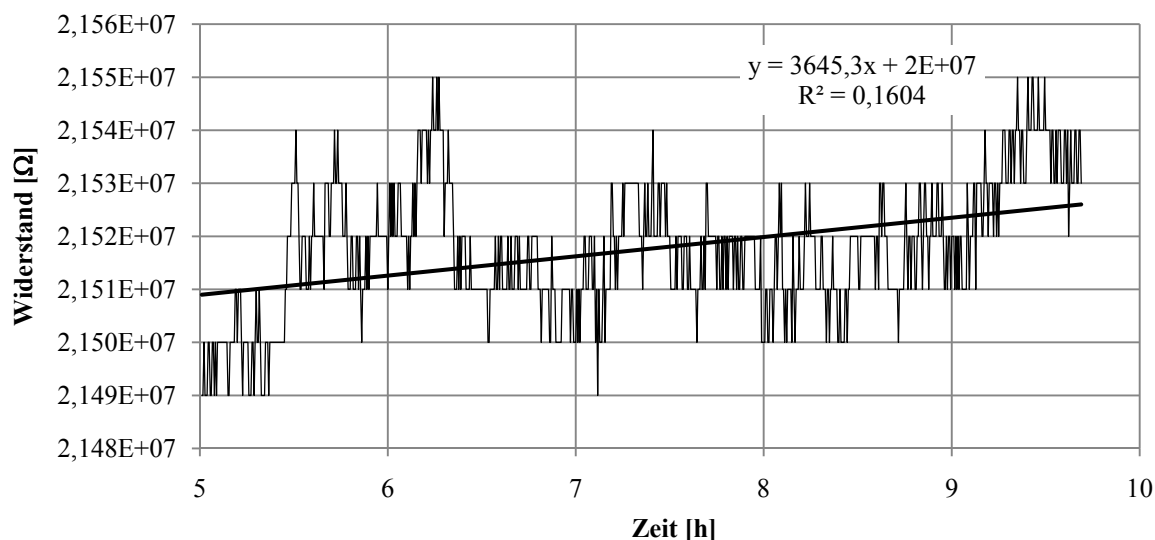


Abbildung 92: zeitlicher Verlauf des Widerstandes einer Schicht aus Silber-Isopren-Komposit unter Vakuum ($T = 23^\circ\text{C}$)

Diese hohen Abweichungen in Nanokompositen werden durch das $1/f$ -Rauschen verursacht. Die Parallel-Schaltung von unterschiedlich hohen Potentialbarrieren, bedingt durch die elektronischen Transportprozesse an den Phasengrenzen bzw. durch die elektrisch isolierende Matrix (thermisch aktiviertes Tunneln der Elektronen) trägt im Wesentlichen dazu bei. Besonders durch Verunreinigungen der metallischen Oberflächen werden diese Effekte verstärkt [189, 199].

5.3 Sensitive Schichten für organische Lösungsmittel

Der in dieser Arbeit betrachtete Sensor für Kohlenwasserstoffe beruht auf dem Transducerprinzip der Widerstandswandlung, wobei das Nanokomposit die Rezeptorschicht repräsentiert. Untersucht wurden die Einwirkung der gasförmigen und flüssigen Phase von Ethanol, Aceton, Chloroform und Toluol auf Kompositschichten aus Silber und MMA bzw. Isopren-Monomeren.

Es wurde jeweils ein Tropfen (entspricht ca. 1 ml) auf die beschichtete Elektrodenstruktur (siehe Kapitel 8.2) gegeben. Nachdem dieser verdampft war, wurde wieder zudosiert. Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die Wasser-Kontaktwinkel der Kompositschichten sind aufgrund der Rauigkeit gegenüber denen der reinen Plasmapolymer-Schichten (siehe Kapitel 8.9) stark erhöht.

Tabelle 25: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung an silbergefüllten Plasmapolymer-Schichten

Plasmapolymer	Kontaktwinkel [°]	Oberflächenenergie [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
Isopren	112	50,10	3,47
MMA	114	45,99	0,32

Trotzdem sind die absoluten Änderungen der optischen und elektrischen Quellungsmessungen für MMA-Plasmapolymer- bzw. Kompositschichten durchaus vergleichbar. So sind die Wechselwirkungen mit dem polaren Lösungsmitteln Ethanol und Aceton bei beiden Plasmapolymeren am stärksten (Tabelle 26). Dies korreliert gut mit dem erhöhten polaren Anteil der Plasmapolymer-Schichten bei gleichen Energieeinträgen und Verweilzeiten (Abbildung 71 bzw. Abbildung 73).

Tabelle 26: absolute Änderungen des Widerstandes bei Penetration der Schicht mit dem Lösungsmittel

Lösungsmittel	$\Delta R(\text{MMA}) [\Omega]$	$\Delta R(\text{Isopren}) [\Omega]$
Aceton	$5,4 \cdot 10^3 \pm 1,2 \cdot 10^3$	6
Ethanol	$7,1 \cdot 10^3 \pm 4 \cdot 10^2$	5
Chloroform	$6,2 \cdot 10^3 \pm 9,5 \cdot 10^2$	5
Toluol	$1,0 \cdot 10^3 \pm 1,0 \cdot 10^2$	1

Die Leitfähigkeiten von Schicht und Flüssigkeit liegen mehrere Größenordnungen auseinander (Tabelle 27). Geht man von einer Parallelschaltung von Schicht und Flüssigkeit aus, fließt der Strom nur durch das Komposit. Daher kann eine direkte Auswirkung des Lösungsmittels auf die Widerstandsänderung ausgeschlossen werden.

Tabelle 27: Widerstände der verwendeten Lösungsmittel (gemessen mit identischer Elektrodenanordnung)

Lösungsmittel	Aceton	Chloroform	Ethanol	Toluol
elektr. Widerstand [$\cdot 10^9 \Omega$]	0,0092 \pm 0,002	28 \pm 25	0,0044 \pm 0,002	37254 \pm 70205

Die geringe Schichtdicke ($d = 120 \dots 160 \text{ nm}$) und die Rauigkeit der Schichten wirken sich positiv auf das Ansprechverhalten der sensitiven Schichten aus. Es liegt unter der Auflösung des Messgerätes von einer Sekunde. Nach dem Auftropfen des Lösungsmittels steigt der Widerstand zunächst sehr steil an (Punkt 1). Anschließend wird der Anstieg flacher, die die Diffusion in tiefere Lagen des Komposites die limitierende Zeitkomponente bestimmt (Punkt 2). Durch die Verkleinerung der benetzten Fläche der Schicht infolge Verdampfung sinkt der Widerstand schnell und erreicht den Wendepunkt wenn der Flüssigkeitsfilm restlos verdampft ist (Punkt 3). Anschließend bestimmt die Diffusion der Lösungsmittelmoleküle aus der Schicht den zeitlichen Verlauf des Widerstandes (Punkt 4) (Abbildung 93).

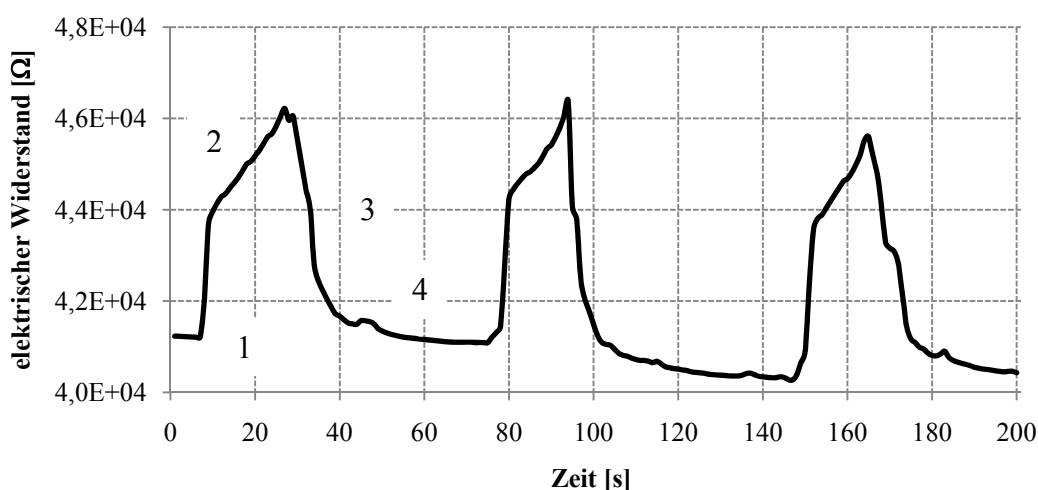


Abbildung 93: Wechselwirkungen eines Ag-MMA-Komposites mit Aceton

Die deutlichen Widerstandsänderungen der Ag-MMA-Komposite zeigen, dass die Konzentration der Silberpartikel, trotz deutlich höherer Grundwiderstände der Schichten, noch im Bereich der Perkolationschwelle liegt.

Die Versuche zur Bestimmung des Quellverhaltens der Nanokompositschichten (200 Wechselschichten, Schichtdicke = 350 nm) in den Dämpfen der Lösungsmittel wurden am Gassensormessplatz durchgeführt. Dessen Aufbau und Funktion sind im Kapitel 8.10 näher erläutert. In den Diagrammen (Abbildung 94, Abbildung 95) ist jeder Schritt exemplarisch auf der Widerstands-Zeit-Kurve markiert. In den Kurven ist eine deutliche Reaktion des Sensors auf entsprechende Stickstoff-Lösungsmittel-Gase zu verzeichnen. Auffällig ist der

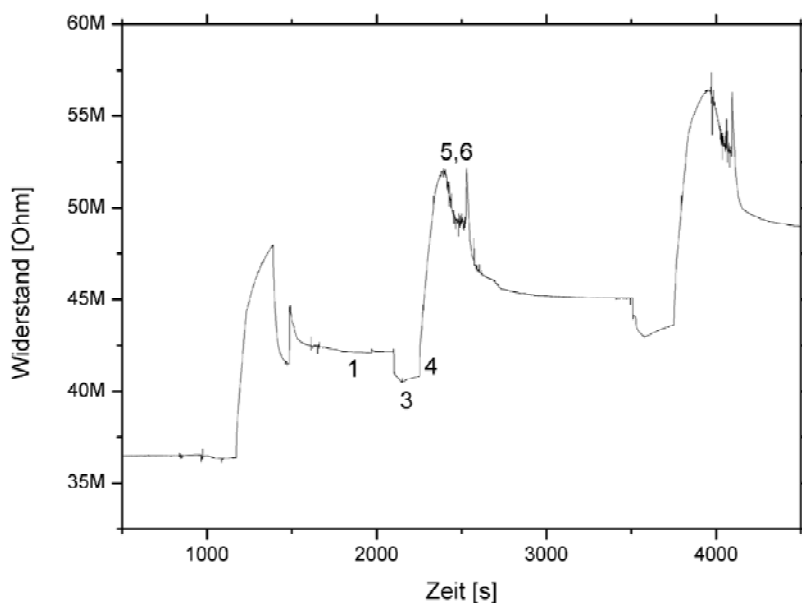


Abbildung 94: Wechselwirkungen eines Ag-Isopren-Komposites mit Ethanol-Dampf

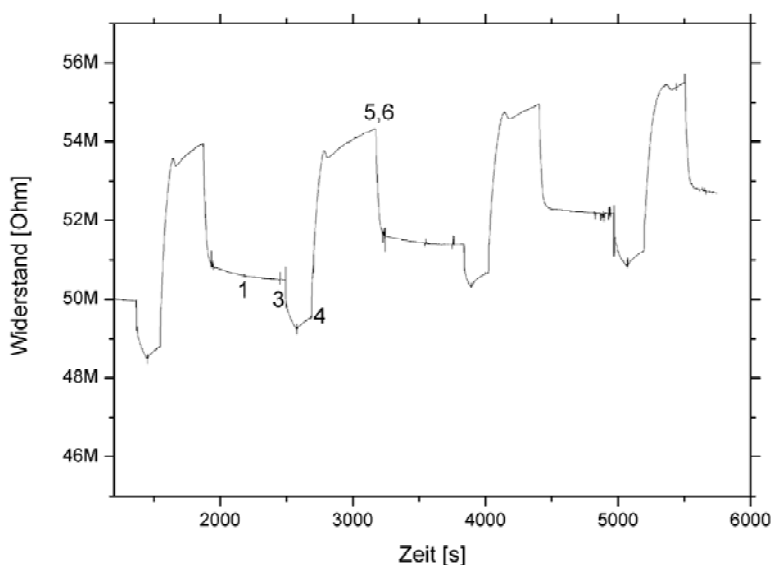


Abbildung 95: Wechselwirkungen eines Ag-Isopren-Komposites mit Toluol-Dampf

Sprung des Widerstands bei Konditionierung des Systems (Punkt 3). Bei dem Lösungsmittel Ethanol traten nach Beenden des Versuchs und Abpumpen (Punkt 5 und 6) Sprünge auf, welche mit zunehmender Versuchszahl geringer wurden. Das Widerstandsverhalten nach Beginn der Quellung zeigt bei beiden Lösungsmitteln zu Beginn einen steilen Widerstandsanstieg, welcher mit zunehmendem Wert flacher wird. Toluol zeigt zusätzlich eine Art Überspringen, d.h. der Widerstand nimmt nach dem steilen Anstieg wieder etwas

ab, ehe er langsam weiter ansteigt. Bei Ethanol ist der relative Widerstandshub (bezogen auf den Ausgangswiderstand vor Einlass des Lösungsmittelgemischs) im Vergleich zu Toluol höher. Mithilfe des Schwingquarzes im Versuchsstand konnte, während der Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln, die Menge an Lösungsmittel detektiert werden, welche die Schicht aufnimmt. Dazu wurde die Quarz-Mikrowaage auf die jeweilige Dichte des Lösungsmittels eingestellt und die Massenzunahme der Schichten parallel zu den Widerstandsmessungen aufgezeichnet. Nach dem Prinzip der Quarz-Mikrowaage wird eine Gewichtszunahme des Quarzes durch eine abgeschiedene Schicht detektiert und als, der Dichte entsprechende, Schichtdicke ausgegeben. Der Quarz wurde auf eine Temperatur von 60°C geheizt um die Kondensation des Lösungsmitteldampfes wirkungsvoll zu minimieren. Die Kompositischichten mit Isopren als Monomer zeigen bei Ethanol und Toluol ähnliche Werte. Sie korrelieren aber nicht mit den Messungen der Flüssigkeiten, da dort Grenzflächeneffekte zwischen Film und Flüssigkeit einen größeren Einfluss haben.

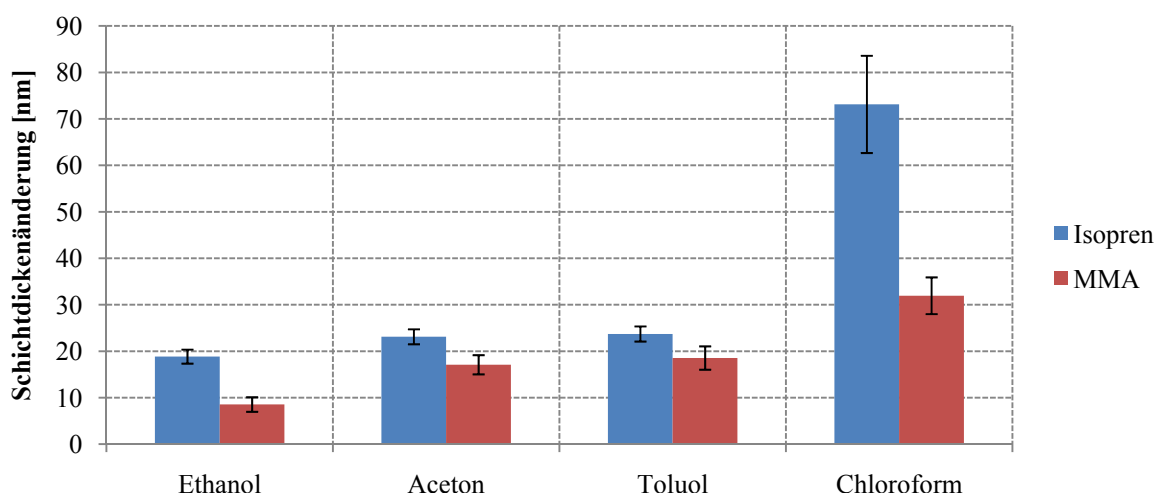


Abbildung 96: Wechselwirkungen der verschiedene Silber-Komposite mit den Lösungsmitteldämpfen

Beim Abpumpen des Versuchsstandes zwischen den Messungen wurde die, durch die Schicht aufgenommene Menge an Lösungsmitteln, wieder komplett entfernt, was bedeutet, dass keine Lösungsmittelreste in der Schicht verbleiben [188].

Die Anforderungen an einen Sensor wurden teilweise erfüllt. Besonders die Empfindlichkeit gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln ist als hoch einzuschätzen. Trotz der geringen absoluten Quellung der reinen Polymere von maximal zwei Nanometern wird der Widerstand um bis zu 27% erhöht. Die ist gleichzeitig die obere Grenze des Arbeitsbereiches. Die Selektivität wird durch die Oberflächeneigenschaften des Plasmapolymers bestimmt. Trotz der großen Unterschiede der Polarität der Isopren- und

MMA-Plasmapolymere zeigen ihre Komposite ein ähnliches Verhalten gegenüber den verschieden polaren Lösungsmitteln. Wahrscheinlich hat die Rauigkeit der Schicht einen Einfluss auf die Adsorption. Oder die polaren Anteile der Oberflächenenergie der Plasmapolymere sind zu ähnlich. Die Ansprechzeit auf Flüssigkeiten und Dämpfe ist hingegen sehr gut und liegt im Bereich weniger Sekunden. Die Langzeitstabilität ist durch die starke Hysterese des Widerstandes eingeschränkt. Wahrscheinlich führt die erhöhte Beweglichkeit der Partikel im gequollenen Polymer zu Migrationseffekten. Des Weiteren bewirken Umwelteinflüsse wie z. B. Luftfeuchtigkeit und Temperatur einen starken Drift des Widerstandes der sensorischen Schicht.

5.4 Dehnungsmessungen an Kompositschichten mit eingelagerten Silber- und Kupferpartikeln

Zur Charakterisierung der Sensitivität auf mechanische Einflüsse wurde ein Nanokomposit aus Kupferpartikeln und einer siliziumorganischen Matrix abgeschieden und deren elektrisches Verhalten auf mechanische Änderung untersucht. Als flexibles Substrat dient Polyimid. Das Plasmapolymer wurde aus einem Hexamethyldisiloxan-Precursor (HMDSO) abgeschieden. Für diese Messungen wurde die Probe in 0,33 %-Schritten bis zu $\varepsilon = 3,3\%$ gedehnt und wieder entspannt und die Widerstandsänderung gemessen. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Dehnung und Widerstandsänderung. Der Anstieg der Widerstandsänderung $\frac{\Delta R}{R_0}$, welcher der Sensitivität entspricht, beträgt $4,805 \pm 0,10$. So wird eine hohe Messauflösung ermöglicht.

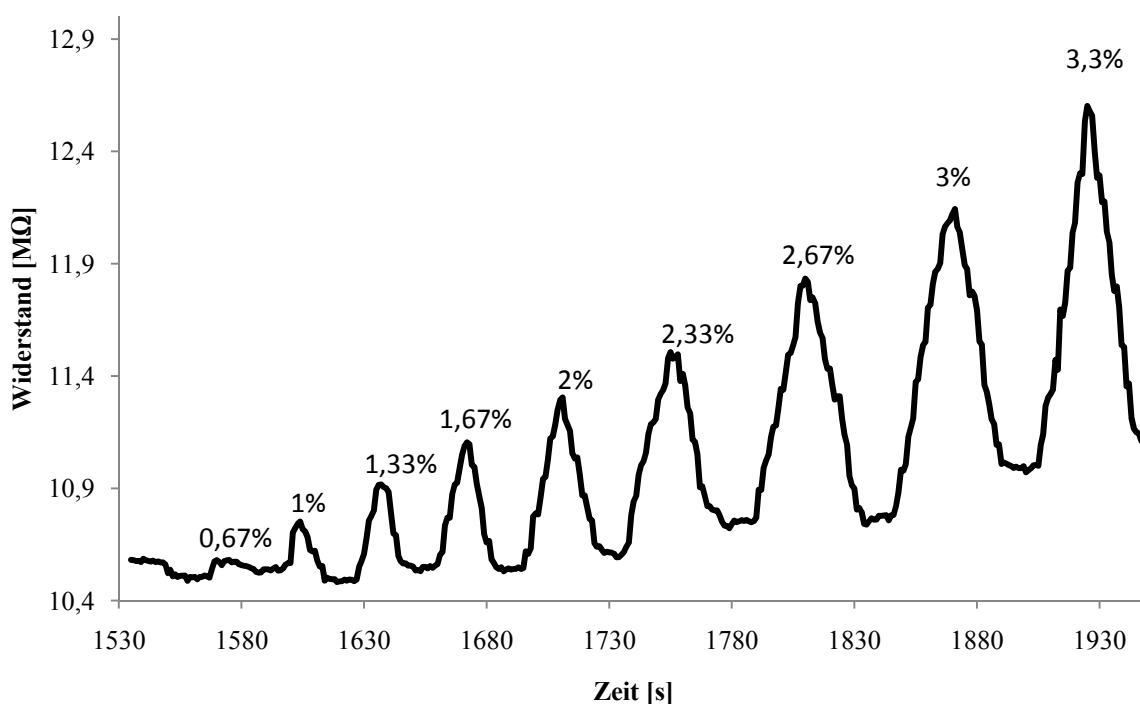


Abbildung 97: Widerstandsänderung durch Dehnung eines Kupfer-HMDSO-Komposites (Substrat: Polyimid, relative Dehnung im Diagramm dargestellt)

Der Widerstand des Komposits erreicht bei Entspannung der Proben nicht mehr vollständig den Ausgangswert. Das wird vor allem bei der Dehnung und Entspannung um $\varepsilon = 2,33\%$ und $\varepsilon = 3\%$ ersichtlich (Abbildung 97). Diese Tatsache kann unterschiedliche Gründe haben: Das Komposit löst sich teilweise vom Substrat oder das Nanokomposit besitzt eine

Hysterese, z.B. können sich die Partikel im Matrixmaterial verschieben und nicht mehr in ihren Ausgangszustand zurückkehren.

Außerdem wirkt sich die geringe Stabilität der Kupferpartikel gegenüber Sauerstoff negativ aus. Trotz der Einlagerung in die Matrix sind deutliche Widerstandsanstiege zu beobachten. Es ist ein Drift des Widerstandes zu erkennen, wenn der Sensor ohne mechanische Belastung der Atmosphäre ausgesetzt wird. In der ersten Stunde nach Beginn der Messung beobachtet man eine Widerstandszunahme von 10%.

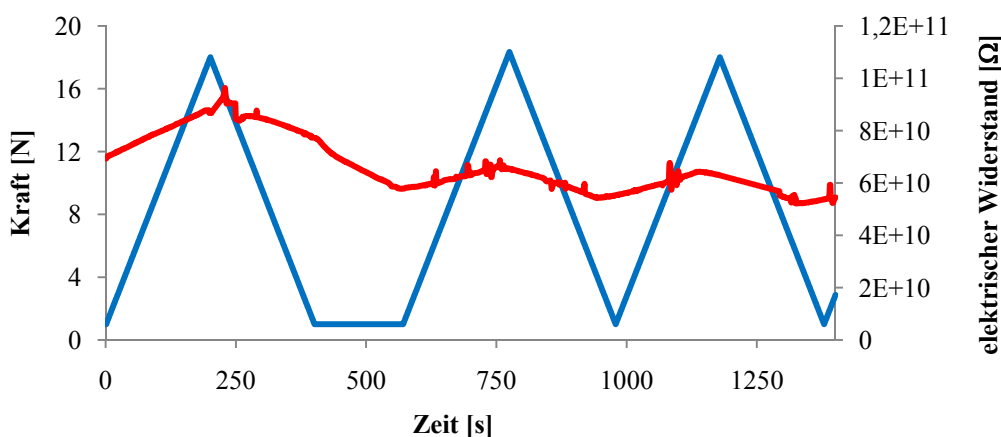


Abbildung 98: Langzeitverhalten des Widerstandes eines Silber-Isopren-Komposites (Substrat: Polyimid, rot: elektrischer Widerstand; blau Kraft)

Eine weitere Ursache ist die bereits bei anderen Plasmapolymere beobachtete Quellung durch Wasseraufnahme. Durch die Verwendung von Silber konnten diese Effekte minimiert werden. So zeigen Silber-Isopren-Komposite bei Dehnung ein Absinken des Widerstandes durch vermutliche Wanderung von Silberpartikeln. Dies würde auch den deutlich geringeren Widerstandsanstieg bei Dehnungsmessungen gegenüber der Lagerung von Kupfer-HMDSO-Schichten erklären.

5.5 Antibakterielle Beschichtung von Membranen

Im Rahmen einer Kooperation mit der Universidad Nacional de Salta (Salta, Argentinien) wurde eine antibakterielle Beschichtung für Polymermembrane entwickelt. Sie soll die Haltbarkeit während der Ultrafiltration zur Trinkwassergewinnung verbessern. Dafür wurden Polyethersulfon-Membranen (Pall Corp., USA) im Plasma mit Argon bzw. Sauerstoff aktiviert, um einerseits die Haftung des Plasmapolymers und andererseits die Hydrophilie der Poren zu erhöhen. Anschließend wurden Silberpartikel mit einer Größe von $(3,49 \pm 0,48)$ nm abgeschieden. Das Auswaschen der Partikel während der Filtration wird durch eine (60 ± 5) nm dicke MMA-Plasmapolymers-Schicht verhindert. Diese geringe Schichtdicke ist notwendig, damit die Poren während der Plasmapolymersation nicht verstopfen. Die MMA-Plasmapolymers-Schichten haben einen geringen Wasserkontaktwinkel, um die Permeabilität möglichst wenig zu beeinträchtigen. Zur Charakterisierung der antibakteriellen Wirkung der Kompositschichten wurden die Membranen in den Suspensionen der Bakterienkulturen (*Salmonella typhimurium*, gram-negativ; *Enterococcus faecalis*, gram-positiv) 5h inkubiert.

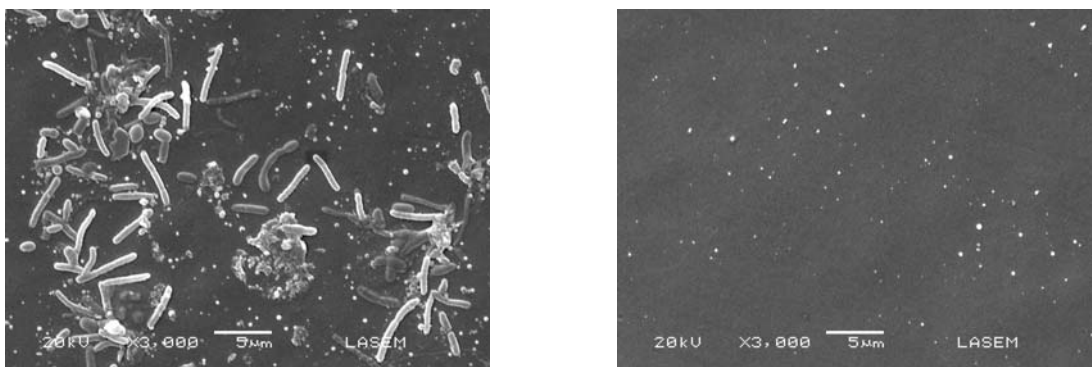


Abbildung 99: REM-Aufnahmen nach Inkubation mit *S. typhimurium* von unbeschichteten (links) und beschichteten (rechts) Membranen

Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop machen deutlich, dass auf unbehandelten PES-Oberflächen sich Bakterien angesiedelt haben (Abbildung 99). Auf einer Fläche von 1 mm² wurden $2 \cdot 10^4$ Mikroorganismen gezählt. Der Vergleich von Ultrafiltrationsversuchen mit einer mit wässrigen Bakterien-Suspension in Wasser zeigen deutliche Unterschiede zwischen beschichteten und unbeschichteten Membranen. Durch das starke Wachstum werden die Poren der Membranen verschlossen, was zu einer Abnahme des Durchflusses führt. Gleichzeitig wird deutlich, infolge der Beschichtung mit dem Silber-MMA-Komposit der Durchfluss konstant bleibt (Abbildung 100).

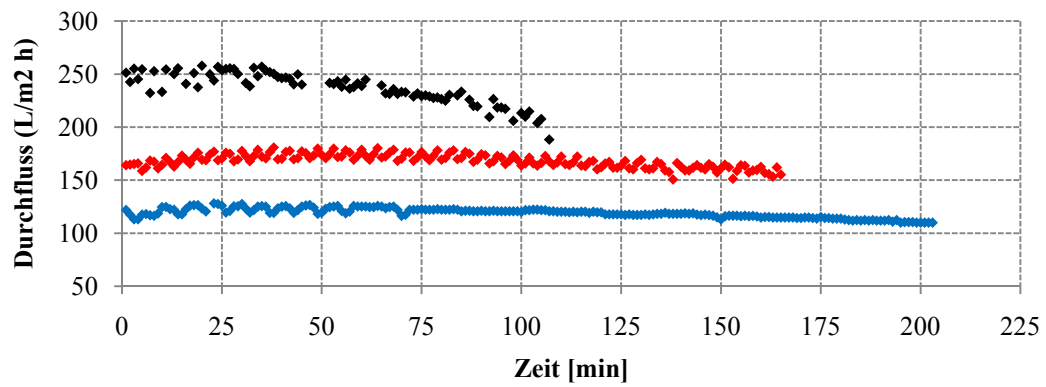


Abbildung 100: Ultrafiltration einer wässrigen Suspension von *Salmonella typhimurium* durch eine PES-Membran (schwarz: unbehandelt; rot: vor Beschichtung mit Argon aktiviert; blau: vor Beschichtung mit Sauerstoff aktiviert)

6 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines neuartigen Abscheidungsverfahrens für Dünnschichten aus Polymer-Metall-Nanokompositen sowie die Charakterisierung sensorischer und antibakterieller Eigenschaften von ersten, mit diesem System abgeschiedenen Komposit-Schichten.

Ausgangspunkt der Überlegungen zum Bau eines solchen Systems war die in den letzten Jahren bekannt gewordene Möglichkeit, Nanoteilchen von Metallen (und viele ihrer Verbindungen) aus Niederdruckplasmen abzuscheiden. Seit längerer Zeit war zudem bekannt, dass stark vernetzte, organische Dünnschichten, sogenannte Plasmapolymere, aus der Plasmaphase durch einfach einzustellende Prozessparameter in ihren Eigenschaften modifiziert werden können.

Die kombinierte Plasmaabscheidung unter Vakuum ermöglicht es, hochreine Nanopartikel mit einer homogenen bzw. alternierenden Verteilung in einem Plasmapolymer unterschiedlicher chemischer Struktur als dünne Filme mit exakt einstellbaren Schichtdicken im nm-Bereich großflächig abzuscheiden.

Leitfähige Polymerkomposite können als Sensoren für flüchtige organische Verbindungen, Temperatur, Luftfeuchte oder mechanische Kräfte verwendet werden. Eine Besonderheit von mit Silber gefüllten Kompositen als Oberflächenbeschichtung ist deren antibakterielle Wirkung.

Zur Erzeugung der Nanokomposit-Schichten aus Plasmapolymer-Matrizen und metallischen Nanopartikeln war es erforderlich, die **Vakuumbeschichtungsanlage LB Nano** komplett neu zu planen und aufzubauen. Sie ermöglicht den simultanen Betrieb einer Gasflusssputterquelle zur Generierung von (Silber)-Nanopartikeln und einer 60 MHz-Linearquelle zur Plasmapolymerisation von Monomeren, im vorliegenden Fall von 3-Methyl-1,2-butadien (Isopren), Methylmethacrylat (MMA) und Vinylbenzen (Styrol). Durch die gegenüberliegende Anordnung dieser beiden Plasmaquellen und eines dazwischen platzierten, drehbaren Probenhalters gelingt eine effektive Prozesstrennung. Dies ermöglicht eine separate Regelung und somit eine genaue Einstellung der Eigenschaften von Nanopartikeln, Plasmapolymere und Nanokompositen. Ein weiterer Vorteil der wechselseitigen Beschichtung ist die genaue Einstellung der Schichtdicke von Einzel- oder Multischichten durch die Variation der Drehzahl des Probenhalters. Neben der

Prozesstrennung ermöglicht die Justierung der eingebauten Blenden die Einstellung definierter Strömungszustände und die Entkopplung der Parameter Gasfluss und Druck.

Hinsichtlich der Abscheidung von funktionellen Nanokompositen ist es wichtig, die Auswirkung der Abscheideparameter auf die Schichteigenschaften zu kennen. Hierfür war es notwendig das Verhalten der beiden Plasmaquellen bei unterschiedlichen Betriebszuständen grundlegend zu verstehen. Sie wurden daher erst einzeln charakterisiert. Neben der Analyse der abgeschiedenen Partikel bzw. Plasmapolymere war die Emissionsspektroskopie ein effektives Werkzeug zur in-situ-Untersuchung der Plasmabedingungen. Die anhand der Emissionsspektren des Arbeits- bzw. Trägergases Argon berechneten Elektronentemperaturen und -dichten sind vergleichbar mit Literaturwerten für ähnliche Plasmaprozesse. Es konnten erfolgreich Zusammenhänge zwischen den elektronischen/ionischen Zuständen des Trägergases im Plasma und den daraus resultierenden Wechselwirkungen mit Targetmaterial bzw. Metaldämpfen in der Gasflusssputterquelle und mit den Monomerdämpfen bzw. Plasmapolymer-Schichten in der 60 MHz-Linearquelle nachgewiesen werden. Des Weiteren wurden anhand dieser Erkenntnisse Prozessparameter für die Abscheidung der Polymer-Metall-Nanokomposite definiert.

Durch das Verfahren des Hohlkathodensputterns mit der **Gasflusssputterquelle** gelang es, **Silberpartikel** mit einer Größe von 1,8...20 nm abzuscheiden. Bei dem Verfahren werden durch den Ionenbeschuss das Targetmaterial Silber zu Atomen oder Clustern zerstäubt. Diese verlieren durch Zusammenstöße mit anderen Clustern bzw. Argonteilchen ihre kinetische Energie, und können zu metallischen Partikeln agglomerieren. Der permanente Strom des Trägergases Argon transportiert die Silberpartikel zum Substrat. Anhand von Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop sieht man, dass der Abstand der Netzebenen in den Partikeln konstant ($d_N = (2,37 \pm 0,01)\text{\AA}$) ist. Das spricht für die Annahme, dass das System in der Lage ist, hochreines Silber als Nanoteilchen abzuscheiden. Neben der Partikelgröße kann auch die Breite der gewichteten Normalverteilung der Teilchengröße durch die Variation der Beschichtungsparameter Leistung, Druck und Gasfluss von 0,1...2,7 nm eingestellt werden. Die Veränderung der Entladungsbedingungen von einer normalen Glimmentladung hin zu einer Hohlkathodenentladung wirkt sich unmittelbar auf die Partikelgröße aus. Hier zeigt sich, dass besonders bei der Abscheidung mit unterschiedlichem Druck ein sprunghafter Anstieg der Partikelgröße bei 69 Pa zu sehen ist, was gut mit Messungen zu Elektronentemperaturen und -dichten korreliert. Diese weisen ebenfalls eine sprunghafte Änderung im Bereich zwischen 60 Pa und 85 Pa auf. Die

Vermutung, dass sich oberhalb dieser Drücke eine homogene Hohlkathodenentladung ausbildet, wird zudem an der U/I-Kennlinie der Spannungsversorgung sichtbar. Der für solche Entladungsarten typische Pendeleffekt führt zu einer verstärkten Ionisation des Arbeitsgases Argon. Dadurch steigt die Elektronendichte oberhalb einer Spannung von 550 V und einem Druck von 70 Pa in der Aggregationszone sprunghaft an. Diese Effekte sind ebenfalls vom Argon-Gasfluss abhängig. Es konnte gezeigt werden, dass sich erst ab einem Fluss von 3 slpm die Proportionalität zwischen der mittleren Elektronentemperatur und der zugeführten elektrischen Leistung umkehrt. Vermutlich verbreitert sich die MAXWELL-Verteilung der kinetischen Energie der Elektronen, da vermehrt Sekundärelektronen aus dem Targetmaterial Silber emittiert werden. Die unteren Grenzen der Prozessparameter für eine homogene Hohlkathodenentladung sind eine zugeführte elektrische Leistung von 3 kW, ein Gasfluss von 3 slpm und ein Druck von 60 Pa. Die Strömungsverhältnisse in der Aggregationszone und im Bereich der Blenden haben einen ähnlich großen Einfluss wie die Entladungsbedingungen. So konnte nachgewiesen werden, dass sich bei sehr hohen Gasflüssen der Übergang von einer laminaren Strömung zur Kontinuumsströmung im Blendenspalt der Aggregationszone zur Vergrößerung der Partikel führt. Die hohen Strömungsgeschwindigkeiten führen besonders bei hohen Gasflüssen zu intensivem Beschuss des Substrates mit Silberpartikeln. Durch den Temperaturanstieg und der hohen Teilchendichte und -energie auf dem Substrat werden Agglomerationsprozesse initiiert. Diese konnten durch Kühlung des Probenhalters mit flüssigem Stickstoff wirkungsvoll unterbunden werden. Bei geringen Gasflüssen traten diese Oberflächenprozesse hingegen nicht auf. Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen zeigten Partikel mit unterschiedlich orientierten Netzebenen. Das lässt auf ein Wachstum in der Aggregationszone durch unelastische Kollision zwischen den Clustern schließen. Durch die Anwendung der statistischen Versuchsplanung konnte für das komplexe Parameterfeld (Leistung, Druck, Gasfluss, Konditionierung der Beschichtungskammer) der Vakuumbeschichtungsanlage aufgeklärt werden, welche Auswirkung die Parameterkombinationen auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten haben. Die Signifikanz der Effekte elektrische Leistung, Gasfluss und Druck in der Aggregationszone hinsichtlich der Größe und Größenverteilung zeigen, dass der Gasfluss den größten Einfluss auf die Partikelgröße und deren Verteilung hat. Während die Kombination der Parameter auf die Partikelgröße unter dem Signifikanzniveau von 99 % liegt, wird die Breite der Größenverteilung stärker beeinflusst. Dies kann mit der Ausbildung einer bimodalen

Größenverteilung begründet werden. Wahrscheinlich kommt es zu parallelen Wachstumsprozessen in der Gasphase bzw. nachträglich durch thermisch induzierte Agglomeration auf dem Substrat. Die statistische Auswertung der Abhängigkeit Beschichtungsrate von den genannten Prozessgrößen für Silbertargets weist eine ähnliche Signifikanz der Effekte auf.

Die **Plasmapolymerisation** mit der **60 MHz-Linearquelle** ermöglichte die Beschichtung mit dünnen, homogenen Filmen, welche ähnliche Eigenschaften wie Polymere besitzen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Veränderung der Schichteigenschaften während der Beschichtungsprozesse durch die Variation geeigneter Prozessparameter. Dadurch entfällt die Suche nach speziellen Monomeren mit den gewünschten Eigenschaften. Durch die Wechselwirkungen der Monomermoleküle in der Gasphase bzw. der Plasmapolymere in dem abgeschiedenen Film mit Elektronen und Ionen aus dem Plasma kommt es zu parallelen Aufbau- und Abbauprozessen der Schicht. Da eine spektrometrische Messung der Elektronentemperatur und -dichte während der Plasmapolymerisation nicht möglich war, wurden Emissionsspektren des Trägergases Argon untersucht. Um die Bedingungen vergleichbar zu gestalten wurden neue Parameter eingeführt. Der Yasuda-Faktor beschreibt den Energieeintrag pro Menge an eingebrachtem Gas in das Plasma. Dadurch werden verschiedene Gase bzw. Gasgemische miteinander vergleichbar. Des Weiteren konnte die Verweilzeit der Teilchen im Plasmareaktor aus den Strömungsuntersuchungen berechnet werden. Hinsichtlich des späteren Einsatzes der sensorischen Schichten war es notwendig, den Einfluss der Entladungsbedingungen auf diese Größen zu untersuchen, um damit die chemischen und mechanischen Eigenschaften der Plasmapolymere hinsichtlich ihrer sensorischen Funktion in den Nanokompositen zu optimieren. Aus den Emissionsspektren von Argon konnten, unter Verwendung des Stoß-Strahlungs-Modells, die Elektronendichte und -temperatur berechnet werden. Die erhaltenen Werte ($T_e = 3 \dots 9 \text{ eV}$; $N_e = 6 \cdot 10^{10} \dots 1,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) sind typisch für HF-Plasmen. Die Elektronendichte korreliert mit der Ionendichte und somit auch mit dem Ionenbeschuss aus dem Plasma.

Die Elektronentemperatur erreicht Maximalwerte von 10 eV bei einer Verweilzeit von sechs Sekunden bzw. 18 eV bei einem Energieeintrag von 67,1 MJ/kg, was einer elektrischen Leistung von 200 W entspricht. Infolge dieser hohen kinetischen Energien können die Elektronen die σ -Bindung des Kohlenstoffs durch unelastische Kollision mit Monomermolekülen brechen. Die freien Radikale in der Schicht initiieren Autooxidationsreaktion bei Kontakt mit Sauerstoff der Atmosphäre. Diese ist deutlich durch

die Bildung von Carbonylbanden im IR-Spektrum zu sehen. Bei allen Plasmapolymer-Schichten waren keine C-H-Banden von Doppelbindungen zu sehen. Stattdessen wiesen Banden auf Vernetzungsreaktionen hin, was anhand von Photoelektronenspektroskopie (XPS) bewiesen werden konnte. Der ungewöhnlich hohe Sauerstoffgehalt dieser Schichten konnte anhand von XPS-Messungen nachgewiesen werden und korreliert sehr gut mit den Elektronendichten bei verschiedenen Verweilzeiten. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Abbaureaktionen in den Plasmapolymer-Schichten durch Ionenbeschuss aus dem Plasma initiiert werden.

Die Beschichtungsrate korreliert je nach Monomer verschiedenartig mit der Elektronendichte und -temperatur. Während sich eine hohe Elektronentemperatur im Plasma auf die Beschichtung mit Styrol und MMA positiv auswirkt, hat sie auf Abscheidung von Isopren wenig Einfluss. Vergleicht man die Verläufe von Elektronendichte und die Abscheiderate in Abhängigkeit von Energieeintrag und Verweilzeit, so wird auch hier der negative Effekt des Ionenbeschusses auf den Schichtaufbau deutlich. Die Moleküle bzw. die Schichten von Isopren sind dagegen deutlich stabiler. Im Fall von MMA als Präkursor hat die Elektronentemperatur auf das Wachstum der Schicht einen größeren Einfluss als der Ionenbeschuss. Dies lässt vermuten, dass die Moleküle durch Wechselwirkungen mit Elektronen in der Gasphase aktiviert werden.

Die chemische Struktur bedingt die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Schichten. In Hinblick auf den Einsatz als mechanische oder chemische Sensoren, wurden die Härte, Elastizität, Oberflächenenergie und das Quellungsverhalten der Schichten gemessen. Die Plasmapolymere sind deutlich härter und elastischer als ihre herkömmlich synthetisierten Analoga. So wurden Härten von bis zu 0,4 GPa für Plasmapolymer-Schichten aus Isopren gemessen. Der Verlauf des Young-Faktors dieser Schichten in Abhängigkeit der Verweilzeit ähnelt ebenfalls der Elektronendichte. Die Annahme, dass der Ionenbeschuss als Initiator für radikalische Vernetzungs- bzw. Abbaureaktion wirkt, bestätigt sich. Die Sensitivität der Quellung der Plasmapolymere in organischen Lösungsmitteln ist abhängig von der Polarität der Schichtoberfläche. Diese kann durch die Variation der Prozessparameter gezielt verändert werden. Anhand von Kontaktwinkelmessungen wurde deutlich, dass infolge des erhöhten Sauerstoffgehaltes der Plasmapolymere von Styrol und Isopren bei größeren elektrischen Leistungen des Plasmareaktors der polare Anteil der Oberflächenenergie der Schichten ansteigt. Infolge von Abbauprozessen sinkt der Sauerstoffgehalt von MMA-Plasmapolymere mit steigender elektrischer Leistung bzw. mit

steigendem Energieeintrag. Diese Erkenntnisse erklären das Verhalten der Schichten gegenüber Lösungsmitteln. Eine geeignete Methode zur Messung der Quellung ist die reflektometrische Interferenzspektroskopie. Diese Methode ist in der Lage, die, aufgrund der dünnen und hochvernetzten Schichten, geringe Schichtdickenänderung von wenigen Nanometern zu detektieren. Es ist möglich, die Selektivität durch die Wahl der Abscheideparameter exakt einzustellen. Für die Anwendung der Schichten als Sensor ist deren Ansprechverhalten wichtig. Daher wurde vor allem die zeitliche Änderung der Schichtdicke untersucht. Hier zeigten besonders MMA-Plasmapolymerschichten eine schnelle Quellung in den polaren Lösungsmitteln Aceton und Ethanol. Die Verringerung des Sauerstoffgehaltes dieser Schichten bei höheren Energieeinträgen von 515 MJ/kg hat einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit der Quellung. Des Weiteren sind die Wechselwirkungen zwischen Schicht und Analyt mit denen von Polymethylmethacrylat vergleichbar. Die beobachtete starke Oxidation der Schichten aus Styrol-Monomeren begründet das, im Gegensatz zum herkömmlichen Polystyrol, bessere Ansprechverhalten auf polare Lösungsmittel. Das Quellungsverhalten von Isopren-Plasmapolymeren mit einem hohen polaren Anteil korreliert nicht mit den Kontaktwinkelmessungen. Messungen mit unpolaren und polaren Lösungsmitteln ergeben die größte zeitliche Änderung der Schichtdicke von 0,004 nm/s in Toluol, welche auch ein gutes Lösungsmittel für Polyisopren ist.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird deutlich, dass die Plasmapolymere ein selektives Ansprechverhalten auf verschiedene organische Lösungsmittel aufweisen, und somit als Matrix für sensorische Komposite geeignet sind. Außerdem sind die optimalen Abscheideparameter für die Plasmapolymerisation möglichst niedrige Leistungen und mittlere Verweildauern. Dies macht das Pulsen der Leistungszufuhr unumgänglich, da unterhalb einer kontinuierlichen elektrischen Leistung von 40 W das Argon-Monomer-Gemisch nicht mehr gezündet werden kann.

Die, durch die Charakterisierung der beiden Plasmaquellen, gewonnenen Erkenntnisse bilden die Basis für die Abscheidung von **Polymer-Metall-Kompositschichten**. Die sensorische Wirkung beruht auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Variation des Abstandes der Silberpartikel untereinander. Dies soll anhand der Einflüsse von organischen Lösungsmitteln und mechanischer Kraft auf die Kompositschichten untersucht werden. Um das Ansprechverhalten bzw. das Signal-Rausch-Verhältnis des Sensors zu optimieren, ist es wichtig den Volumenanteil der Matrix möglichst hoch zu halten. Deshalb

müssen möglichst große Partikel abgeschieden werden. Laut den Erkenntnissen der statistischen Auswertung der Größenverteilung der Silberpartikel haben die Kombination von Gasfluss und elektrischer Leistung der Gasflusssputterquelle den stärksten Einfluss auf die Größe der Partikel. Allerdings ist die elektrische Leistung auf vier Kilowatt begrenzt, da bei höheren Energiedichten Bogenentladungen im Plasma auftreten. Diese stören die Plasmaprozesse und können die Plasmaquelle und die Spannungsversorgung schädigen. Da eine Kühlung des Substrats mit flüssigem Stickstoff im Drehmodus des Probenhalters nicht möglich war, wurden bei einem maximalem Gasfluss von 5 slpm keine runden Partikel mit enger Größenverteilung erhalten. Daher wird dieser auf 4 slpm begrenzt. Um die Abbaureaktionen durch Wechselwirkungen der Monomermoleküle mit Elektronen im Plasma zu unterdrücken und den Vernetzungsgrad der Plasmapolymer-Schichten gering zu halten, wurde die Leistungszufuhr gepulst, um die effektive elektrische Leistung zu senken. Die Perkolationsschwelle liegt bei einem Füllgrad von 57 %. REM-Aufnahmen zeigen, dass selbst bei Füllgraden unterhalb der Perkolationsschwelle schon ein dichtes Netzwerk aus Partikeln vorliegt. Ein Vorteil der Silber-Nanopartikel ist ihre gute Stabilität gegenüber Sauerstoff. Dies ist wichtig, um den Drift der Leitfähigkeit der Kompositschichten gering zu halten. Die Messung der Leitfähigkeit unter Einfluss von Lösungsmitteln zeigt die größten Änderungen des Widerstandes für die polaren Vertreter Ethanol und Aceton bei MMA- und Isopren-Plasmapolymeren. Dies korreliert wenig mit den deutlich gestiegenen Kontaktwinkeln gegenüber den reinen Plasmapolymer-Schichten. Die erhöhte Rauigkeit wäre eine mögliche Ursache dieses Verhaltens. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Schichten selektiv auf Dämpfe der Lösungsmittel reagieren. Dabei ergeben die Messungen der Quarzmikrowaage ähnliche Tendenzen im Falle von einer MMA-Plasmapolymer-Matrix. Ein weiteres Einsatzgebiet sind antibakterielle Beschichtungen. Bisher war die Langzeitstabilität von Membranen zur Trinkwasseraufbereitung durch Ultrafiltration durch das starke Wachstum von Mikroorganismen auf der Membranoberfläche eingeschränkt. Durchflussmessungen an behandelten Membranen ergeben, dass durch die Modifizierung Polyethersulfonmembranen mit einer Silber-PMMA-Schicht die Poren während der Filtration offen bleiben. Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen die gute antibakterielle Wirkung der Beschichtung.

7 Ausblick

Die Arbeit bietet die Grundlage für weitere Forschungen an der Vakuumbeschichtungsanlage LB Nano. Mit den Erkenntnissen über das Verhalten der Plasmaquellen und der Eigenschaften der damit hergestellter Komposite lassen sich neue Anwendungen für dünne Schichten von gefüllten Plasmapolymere erschließen. Eine strukturierte Abscheidung über Masken könnte es ermöglichen, Sensorarrays mit spezifischem Ansprechverhalten des Plasmapolymers abzuscheiden. Dazu müssen nur der Energieeintrag und die Verweilzeit während der Abscheidung variiert werden. So könnte man mit einem beliebigen Monomer ein breites Spektrum an möglichen Analyten abdecken.

Als unerwünschter Nebeneffekt war die Quellung der Schichten an Atmosphäre zu beobachten. Es ist also naheliegend die Schichten als Feuchtesensor zu verwenden.

Erste Versuche haben gezeigt, dass Multischichten aus Partikeln und Matrixpolymer eine hohe Sensitivität gegenüber mechanischer Belastung haben. Die gute Haftung der Schichten sowie die unproblematische Beschichtung von komplexen Bauteilen bzw. größeren Flächen durch die Plasmaabscheidung ermöglichen den Einsatz der Schichten z. B. als taktile Displays oder Drucksensoren in Fußböden bzw. Berührungssensoren auf der Außenhaut von Robotern. Auch zur Erkennung von Mikrorissen in stark beanspruchten Materialien wie z.B. dem Rumpf und den Leitwerken von Flugzeugen könnten die leitfähigen Komposit-Schichten eingesetzt werden. Die Mechanik der Versuchsanlage biete Raum für Verbesserungen. So kann zum einen der Druck in der Aggregationszone durch eine, von außerhalb der Vakuumkammer zu steuernde, frei bewegliche Blende eingestellt werden. Zum anderen könnte die Länge der Aggregationszone durch einen beweglichen Zylinder eingestellt werden. Diese Maßnahmen würden dazu führen, dass die Kammer zwischen den Einzelversuchen nicht mehr geöffnet werden muss und somit eine definierte Konditionierung der Kammer stattfinden kann. Der Einbau einer Langmuir-Sonde ermöglicht Vergleichsmessung der Elektronentemperatur und -dichte. Dadurch könnte die Genauigkeit der verwendeten Modelle klassifiziert werden.

Eine weitere Möglichkeit die Breite der Größenverteilung der Partikel zu verkleinern, ist die Ablenkung der teilweise geladenen Partikel im elektrischen Feld während ihres Fluges zum Substrat. Dieses Prinzip wäre vergleichbar mit dem eines Massenspektrometers. Es würde sich damit die Möglichkeit ergeben, Nanoteilchen definierter Größenfraktion herzustellen.

Die Oxidation der Plasmapolymere schränkt ihre Selektivität gegenüber Lösungsmitteln ein. Das Absättigen der freien Radikale durch die Behandlung mit Radikalfängern oder Wasserstoff könnte hier Abhilfe schaffen.

Für weitere Untersuchungen der leitfähigen Polymerkomposite sind Widerstandsmessungen unter Wechselspannung unerlässlich, da Migrationsprozesse der Silberpartikel unterbunden werden können. Interessant wäre außerdem, wie sich vertikale Elektroden auf Multischichten bei kapazitiven Messungen verhalten. Untersuchungen zur Integrationsfähigkeit der Kompositschichten in Mikrosysteme könnten das Anwendungspotenzial für die Schichten noch deutlich erhöhen.

8 Anhang

8.1 Charakterisierung der Strömungsverhältnisse in den Plasmareaktoren

Es handelt sich um eine vollkommen neu aufgebaute Anlage, deshalb ist eine strömungstechnische Charakterisierung nötig. Sie hilft die Prozesse während der Beschichtung besser zu verstehen und zu optimieren. Der Transport der Partikel und Moleküle sowie die chemischen Reaktionen im Plasma werden unter anderem vom Gasfluss gesteuert.

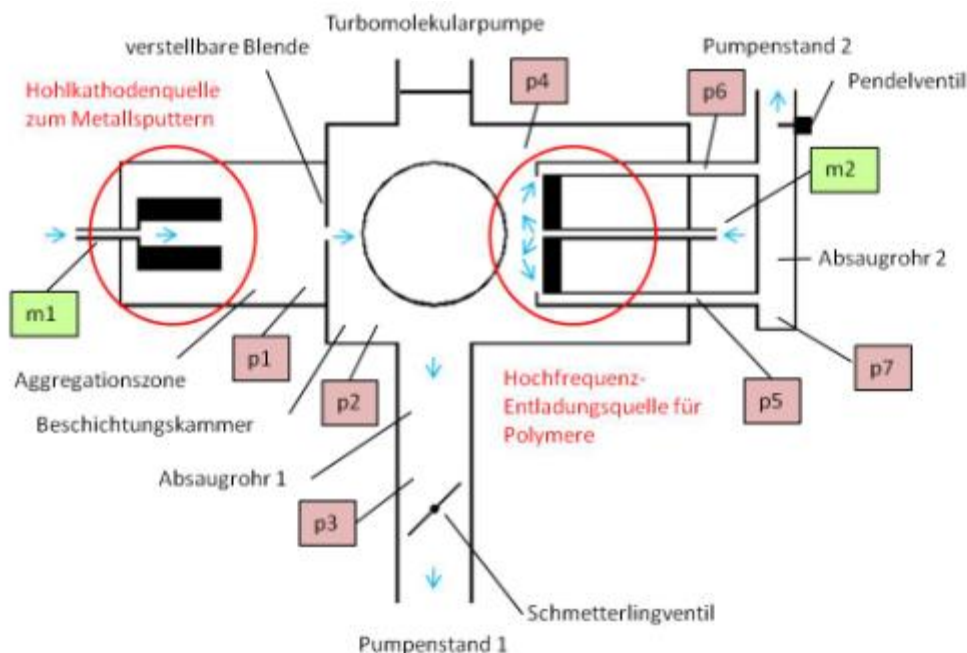


Abbildung 101: Anordnung der Drucksensoren und Ventile in der Beschichtungskammer
(m - Massendurchflussregler, p – Drucksensoren)

Damit genaue Aussagen über die Strömung in der Anlage getroffen werden können ist es notwendig, an relevanten Stellen den Druck zu messen, der sich bei bestimmten Gasströmen einstellt. Hierfür wurde jeweils vor und hinter dem zu untersuchenden Bauteil ein Drucksensor positioniert (Abbildung 101). Für die Charakterisierung von Strömungen gibt es zwei wesentliche Kennzahlen, die REYNOLDS³⁰-Zahl und die KNUDSEN³¹-Zahl.

³⁰ O. Reynolds (1842-1912), britischer Physiker

³¹ M. Knudsen (1871-1949), dänischer Naturwissenschaftler

8.1.1 Die KNUSEN-Zahl

Mit Hilfe der KNUDSEN-Zahl kann man zwischen Kontinuums-, KNUDSEN- und Molekularströmungen unterscheiden. Bei Kontinuumsströmungen ist der Kontakt unter den Gasteilchen größer als mit der Gefäßwand, daher ist den einzelnen Gasteilchen eine Hauptströmungsrichtung übergeordnet und es gelten die Gesetze der Gasdynamik. Die Strömung bewegt sich also gerichtet. Bei der Molekularströmung gibt es nur sehr wenig Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen, daher bewegen sich diese statistisch durch den Raum. Die KNUDSENströmung bildet den Übergangsbereich zwischen diesen Strömungen (Abbildung 102).

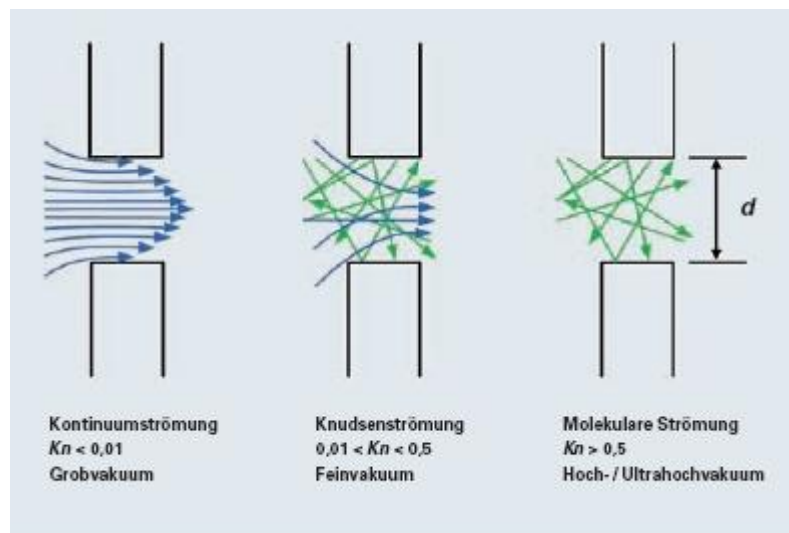


Abbildung 102: Einteilung der Strömungsarten nach der KNUDSEN-Zahl [2]

Die KNUDSEN-Zahl kann mit Hilfe der mittleren freien Weglänge λ und einer charakteristischen Abmessung d des durchströmten Bauteils berechnet werden (Gleichung 50). Bei Rohren ist d der Durchmesser, bei rechteckigen Querschnitten wurde die kürzeste Seite als ungünstigsten Fall angenommen, und bei Ventilen die Höhe des Öffnungspaltes.

$$K = \frac{\lambda}{d} \quad \text{Gleichung 50}$$

Zur Berechnung der mittleren freien Weglänge λ der Argonatome wird die SUTHERLAND³²-Konstante T_d verwendet. Sie beschreibt die Abweichung zwischen der kinetischen Gastheorie und den realen Wechselwirkungen der Gase und ist

³² William Sutherland (1859-1911), australischer Physiker

temperaturabhängig. Dieser Korrekturfaktor ist für verschiedene Gase und Temperaturen tabelliert (Gleichung 51) [206].

$$\frac{(\bar{I} \cdot p)_T}{(\bar{I} \cdot p)_{T=273K}} = \left(\frac{T}{273K} \right)^2 \cdot \frac{273K + T_d}{T + T_d} \quad \text{Gleichung 51}$$

T_d kann bei Argon Werte zwischen 132 K und 144 K annehmen und gilt für einen Temperaturbereich von 90-1000 K. Unter der Annahme eines linearen Verlaufes ergibt sich T_d von 134,68 K und einen Wert für das Produkt $\bar{I} \cdot p$ von $7,03 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{Pa}$.

Darstellung der KNUDSEN-Zahlen für die Hohlkathodensputterquelle

Durch Dreierstöße mit den Argonteilchen werden die zerstäubten Metallcluster bzw. -partikel in Richtung des Substrates durch den Blendenspalt hindurch transportiert.

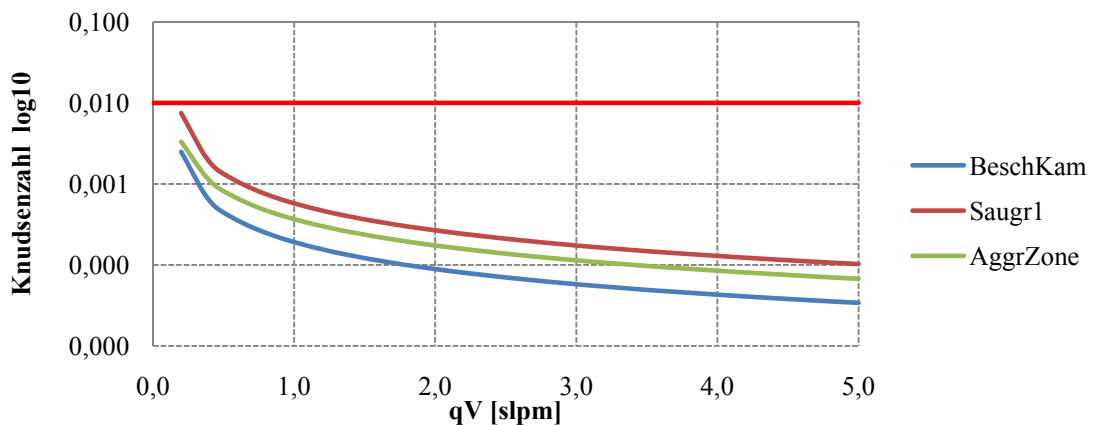


Abbildung 103: KNUDSEN-Zahl für die Beschichtungskammer (BeschKam), Saugrohr 1 (Saugr1) und die Aggregationszone (AggrZone) der Hohlkathodenplasmaquelle (Die rot dargestellte Linie, symbolisiert den Übergangswert von 0,01 und unterteilt den Diagrammbereich in KNUDSENströmung oberhalb und Kontinuumsströmung unterhalb).

Die durch diese Wechselwirkungen aufgebaute kinetische Energie der Partikel beeinflusst ihre Abscheiderate und ihre Größe auf dem Substrat. Wie in Abbildung 103 zu sehen ist, befindet sich die Strömung in den unveränderlichen Bauteilen der Hohlkathodenseite im Bereich der Kontinuumsströmung. Trotz der hohen mittleren freien Weglänge bei niedrigen Drücken sind die Abmessungen der Bauteile so groß, dass die Gasteilchen genügend Raum für Wechselwirkungen haben und somit der Einfluss der Gasteilchen aufeinander höher als derjenige der Wand ist. Das nachfolgende Diagramm zeigt die KNUDSENströmung für fünf ausgewählte Blendenspalteinstellungen (Abbildung 104). Daraus ist erkennbar, dass die KNUDSEN-Zahl für konstanten Volumenstrom mit Vergrößerung des Blendenspaltes

abnimmt. Der Grund liegt darin, dass der Raum für die Wechselwirkungen der Gasteilchen stärker steigt, als die mittlere freie Weglänge durch die Druckverringerung bei Vergrößerung des Blendenspaltes sinkt. Die Verläufe der nicht dargestellten Spaltbreiten reihen sich in die dargestellten ein.

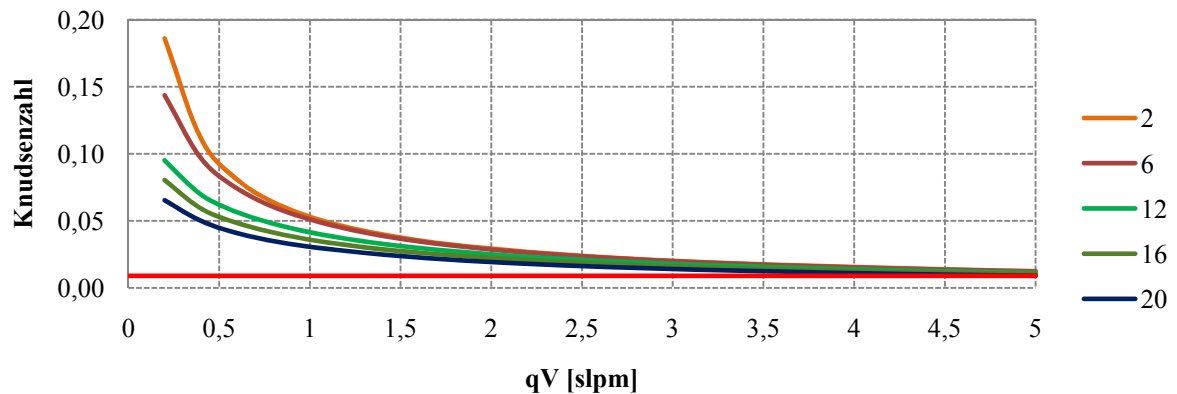


Abbildung 104: KNUDSEN-Zahlen für die verstellbare Blende mit Blendenspaltbreite von 2-20 mm (Die rot dargestellte Linie symbolisiert den Übergangswert von 0,01 und unterteilt den Diagrammbereich in KNUDSENströmung oberhalb und Kontinuumsströmung unterhalb).

Die Strömung in der Blende befindet sich bei allen Spaltbreiten und Gasströmen im Gebiet der KNUDSENströmung.

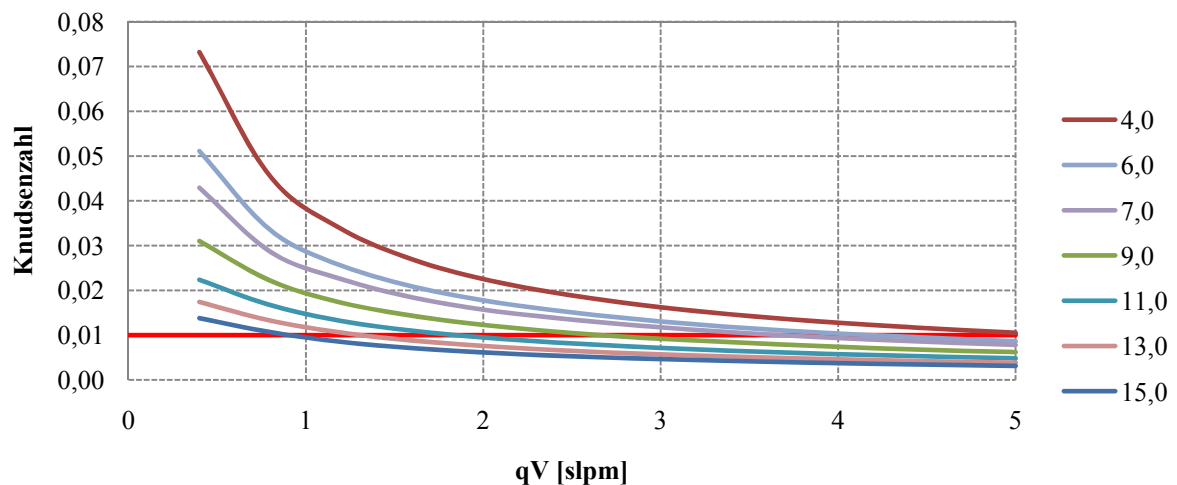


Abbildung 105: KNUDSEN-Zahlen für das Schmetterlingsventil; Einstellungen von 4 bis 15 (Die rot dargestellte Linie symbolisiert den Übergangswert von 0,01 und unterteilt den Diagrammbereich in KNUDSENströmung oberhalb und Kontinuumsströmung unterhalb).

Bei zunehmenden Volumenstrom (und der damit verbundenen Druckerhöhung) nimmt der Einfluss der Teilchen untereinander zu, reicht aber auch bei einem Blendenspalt von 20 mm und einem Fluss von 5 slpm nicht aus, um in den Bereich der Kontinuumsströmung zu

gelangen. Dies führt zu einem schwachen Transport der Metallcluster. Bei steigendem Volumenstrom nehmen der Druck und somit auch die Wechselwirkung der Teilchen zu. Es tritt eine Kontinuumsströmung ein. Im Vergleich zu der Blende sind die Öffnungen des Ventils so groß, dass, obwohl die auftretenden Drücke kleiner sind als die der Blende, die Strömung ab einem bestimmten Volumenstrom und Öffnungspalt als Kontinuumsströmung angesehen werden kann (Abbildung 105). Der Teilchentransport spielt bei dem Schmetterlingsventil keine Rolle, da schon alle Metallpartikel vorher abgeschieden wurden. Relevant ist dagegen der Einfluss der Strömungsart auf den Leitwert und damit auf den Druck in der Beschichtungskammer.

Darstellung der KNUDSEN-Zahlen für die Linearquelle

Die Strömung in den Saugspalten ist ausschließlich KNUDSENströmung, im Gegensatz dazu herrscht in der Beschichtungskammer immer Kontinuumsströmung. Der Grund liegt in den sehr großen Unterschieden der Abmessungen dieser beiden Bereiche. Die Bauteile, bei denen es Veränderungen der Strömung gibt, sind die vier Saugleitungen und das Saugrohr 2. In diesen Bauteilen reicht die durch die Volumenstromerhöhung erreichte Druckerhöhung aus, dass die Wechselwirkung der Gasteilchen so stark zunimmt das es ab einem bestimmten Punkt zur Kontinuumsströmung kommt (Abbildung 106).

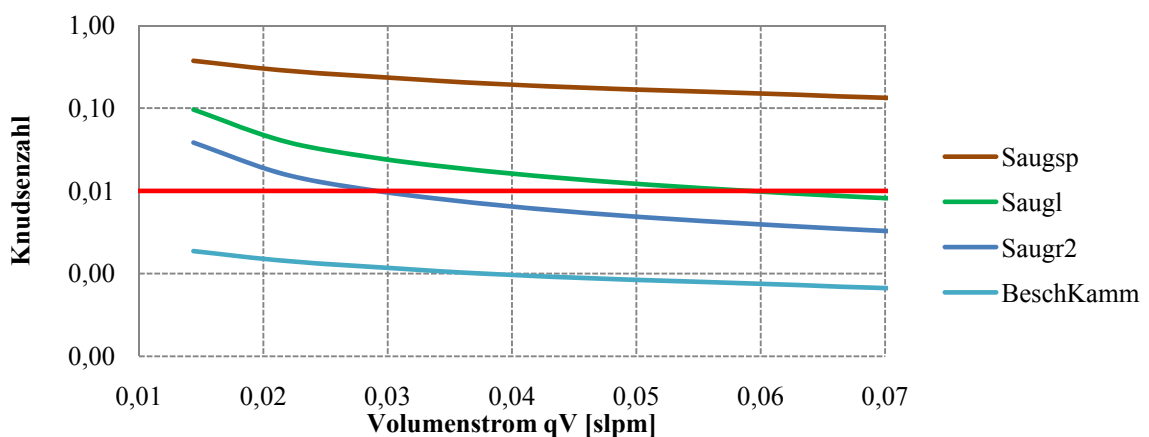


Abbildung 106: KNUDSEN-Zahlen für den Saugspalt, die Saugleitungen und das Saugrohr 2 der HF-Quelle

Das Pendelventil hat einen Einstellbereich von 0 bis 1000, eine Druckänderung konnte aber erst ab einer Ventilstellung von 400 festgestellt werden. Verursacht durch den geringen Druck, herrscht in dem Pendelventil ausschließlich KNUDSENströmung.

8.1.2 Die REYNOLDS-Zahl

Strömt ein Gas in „Schichten“, wobei ein gegebenes Teilvolumen immer in der gleichen bleibt, spricht man von laminarer Strömung. Löst sich bei hohen Geschwindigkeiten diese Schichtströmung auf, indem ein abgegrenztes Fluid-Teilchen beliebig in eine andere Schicht (welche eigentlich nicht mehr existiert) überwechselt, so dass die Fluid-Teilchen völlig ungeordnet durcheinander laufen, spricht man von turbulenter Strömung. Die Grenze zwischen beiden Strömungsarten ist durch den kritischen Wert der REYNOLDS-Zahl Re gegeben mit

$$Re < 2300 \text{ laminar}$$

$$Re > 4000 \text{ turbulent.}$$

Berechnet werden kann die REYNOLDS-Zahl mit Gleichung 52,

$$Re = \frac{\rho \cdot c \cdot l}{\eta} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} \quad \text{Gleichung 52}$$

wobei c die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, ρ die Dichte des Fluids und η die dynamische Zähigkeit sind. Für kreisrunde Querschnitte entspricht l dem Durchmesser.

Dichte ρ

Die Dichte wurde aus der allgemeinen Zustandsgleichung für ein ideales Gas der molaren Masse M und dem Druck p ermittelt (Gleichung 53).

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 53}$$

dynamische Viskosität η

Die dynamische Viskosität setzt sich zusammen aus der „inneren“ dynamischen Viskosität $\eta_i = \frac{n \cdot \bar{c}}{2} \cdot m_a \cdot \bar{l}$, (m_a - Masse des Fluids) welche die Stöße zwischen den Gasteilchen berücksichtigt und dem Gleitungsfaktor G_p , der die Stöße mit der Außenwand mit einbezieht [191].

$$\eta = \frac{n \cdot \bar{c}}{2} m_a \cdot \bar{l} \cdot G_p \quad \text{Gleichung 54}$$

Für eine Abschätzung der Größenordnung der REYNOLDS-Zahl ist es nicht notwendig den Gleitungsfaktor zu berücksichtigen, da dieser nur den Zahlenwert aber nicht die Dimension der dynamischen Viskosität ändert. Zudem ist die Berechnung des Gleitungsfaktors meist nur schwer möglich, da hierfür die tangentielle Impulsakkommodationswahrscheinlichkeit α_p benötigt wird und deren Werte selten angegeben sind. Damit vereinfacht sich die Berechnungsformel der dynamischen Viskosität zu:

$$\eta = \frac{n \cdot \bar{c}}{2} m_a \cdot \bar{l} \quad \text{Gleichung 55}$$

Die Teilchenanzahldichte n kann aus der allgemeinen Zustandsgleichung für die idealen Gase ermittelt werden.

$$n = \frac{p}{k \cdot T} \quad \text{Gleichung 56}$$

\bar{c} ist die mittlere Geschwindigkeit. Sie ist die durchschnittlich zu erwartende Geschwindigkeit und berechnet sich aus dem Produkt der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $c_w = \sqrt{2kT/m_a}$ und deren Häufigkeit, die sich aus der MAXWELL-Verteilung ergibt.

$$\bar{c}_{T=293,15K} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot c_w = \sqrt{\frac{8k \cdot T}{\pi \cdot m_a}} = 394,16 \frac{m}{s} \quad \text{Gleichung 57}$$

Strömungsgeschwindigkeit c

Die Strömungsgeschwindigkeit kann aus der Kontinuitätsgleichung berechnet werden. Der maximale Volumenstrom auf der Hohlkathodenseite ist 5 slpm ($8,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$) und auf der Seite der Hochfrequenzplasma-Quelle 0,72 slpm ($1,167 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$). Für die Berechnung der REYNOLDS-Zahl wird mit dem maximalen Volumenstrom gerechnet, da dieser direkt proportional zu der Strömungsgeschwindigkeit ist. Die Kontinuitätsgleichung nach der Geschwindigkeit umgestellt ergibt $c = q_v/A$. Wobei q_v der Volumenstrom ist und A die durchströmte Fläche.

Tabelle 28: maximale Strömungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Bereiche der Anlage

Ort	Fläche A [m ²]	Strömungsgeschwindigkeit c [m/s]
Beschichtungskammer	0,2827	0,0003
Blendenspalt	0,0001	0,6942
Saugrohr1	0,0314	0,0026
Saugrohr2	0,0078	0,0106
Aggregationszone	0,1256	0,0007
Saugspalten	0,0010	0,0793
Zuleitung Monomer	0,0003	0,0413

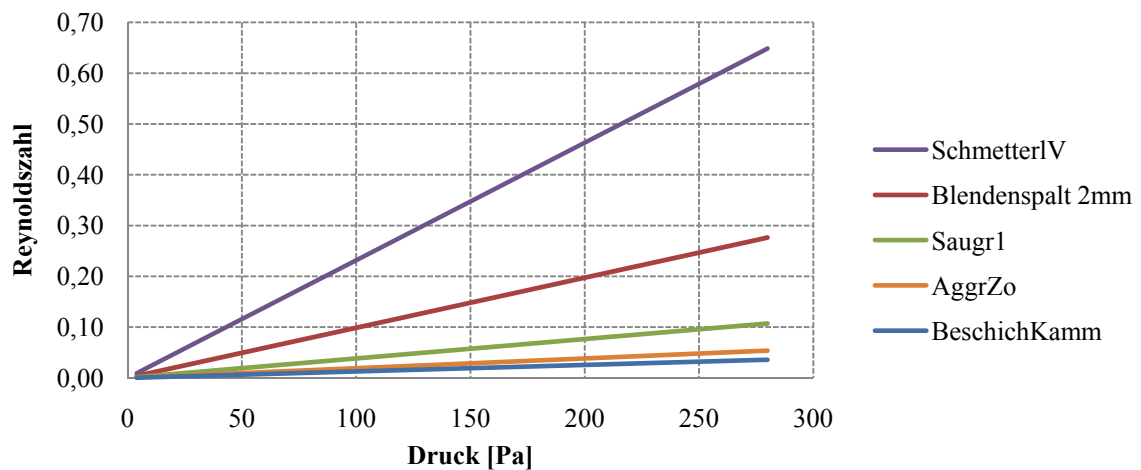


Abbildung 107: REYNOLDS-Zahlen für die Bauteile der Hohlkathodenseite

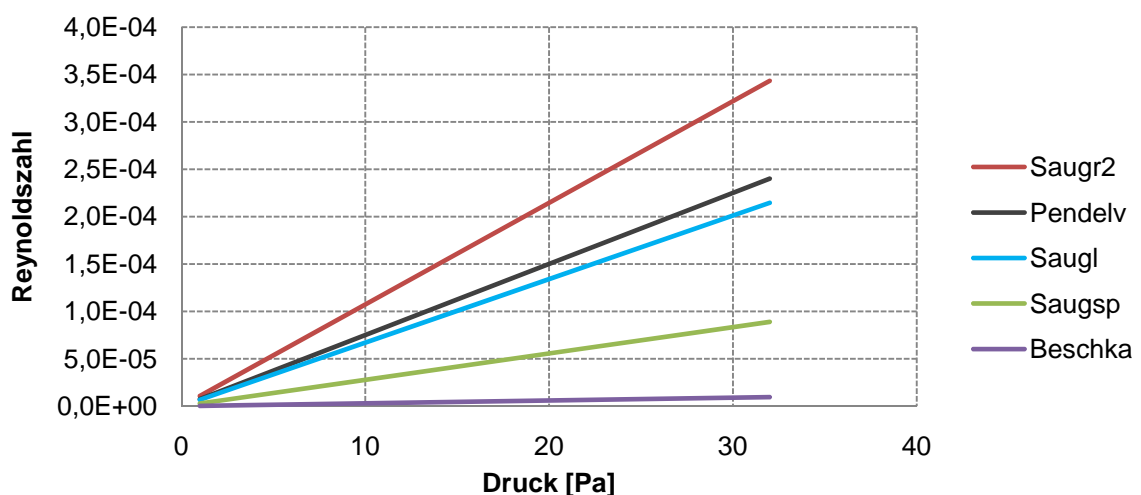


Abbildung 108: REYNOLDS-Zahlen der Hochfrequenzplasmaquellenseite

Die in der Einleitung genannten kritischen Werte für die REYNOLDS-Zahl sind nur für runde Querschnitte gültig. Wenn die REYNOLDS-Zahl aber sehr viel kleiner als der Wert

für die laminare Strömung ist, ist auch bei eckigen Querschnitten von laminarer Strömung auszugehen. Um die Grenzen der Strömung zu ermitteln, wurde mit der maximalen erreichbaren Strömungsgeschwindigkeit der Teilbereiche gerechnet, da diese zu maximalen REYNOLDS-Zahlen führt. Die REYNOLDS-Zahlen sind in allen Bereichen der Anlage so klein (Abbildung 107, Abbildung 108), dass in der gesamten Anlage von laminarer Strömung ausgegangen werden kann.

8.1.3 Der Leitwert

Infolge von äußerer und innerer Reibung kommt es zu Strömungswiderständen, die sich in Druckunterschieden und Saugvermögensverlusten äußern. An Stelle des Strömungswiderstandes W benutzt man in der Vakuumtechnik üblicherweise dessen Kehrwert, den Leitwert L einer Leitung. Dieser wird in $[l/s]$ oder $[m^3/h]$ angegeben. In der Strömungsmechanik berechnet sich der Leitwert

$$L = \frac{q_{pV}}{p_2 - p_1} \quad \text{Gleichung 58}$$

wobei q_{pV} der pV-Durchfluss, p_2 der Druck am Ende und p_1 am Anfang des Bauteils sind. Bei der Parallelschaltung von Bauteilen addieren sich die Einzelleitwerte und bei Reihenschaltung addieren sich die Kehrwerte zu dem Gesamtleitwert.

Leitwerte der Gasflusssputterquelle

In die Hohlkathode strömt das Argon ein und wird für den Sputterprozess teilweise ionisiert, die neutral gebliebenen Argonteilchen bewegen sich aus der Hohlkathode und gelangen in die Aggregationszone, wo sie durch eine Querschnittserweiterung eine negative Beschleunigung erfahren. Am Ende der Aggregationszone befindet sich eine verstellbare Blende, diese hat den engsten Querschnitt der Hohlkathodenseite. In der Blende treten die höchsten Geschwindigkeiten auf. Die Argonatome werden vor der Blende beschleunigt und verlieren nach der Blende in der Beschichtungskammer, welche die größten Abmessungen hat, wieder an Geschwindigkeit. Nach der Beschichtungskammer gelangen die Argonatome in das Saugrohr 1 und anschließend zu dem Schmetterlingsventil. Der Leitwert der Anlagenbereiche, die für die Hohlkathodensputterprozesse benötigt werden, ergibt sich aus

der Formel für Reihenschaltung der Bauteile wobei Bl für die Blende, Ka für die Beschichtungskammer, SR1 für das Saugrohr1 und SV für das Schmetterlingsventil steht.

$$\frac{1}{L_{\text{BlX+Ka+SR1+SVX}}} = \frac{1}{L_{\text{BlX}}} + \frac{1}{L_{\text{Ka+SR1}}} + \frac{1}{L_{\text{SVX}}}$$

Gleichung 59

Das X bei BlX und SVX steht im speziellen Fall für die Einstellung des jeweiligen Bauteils.

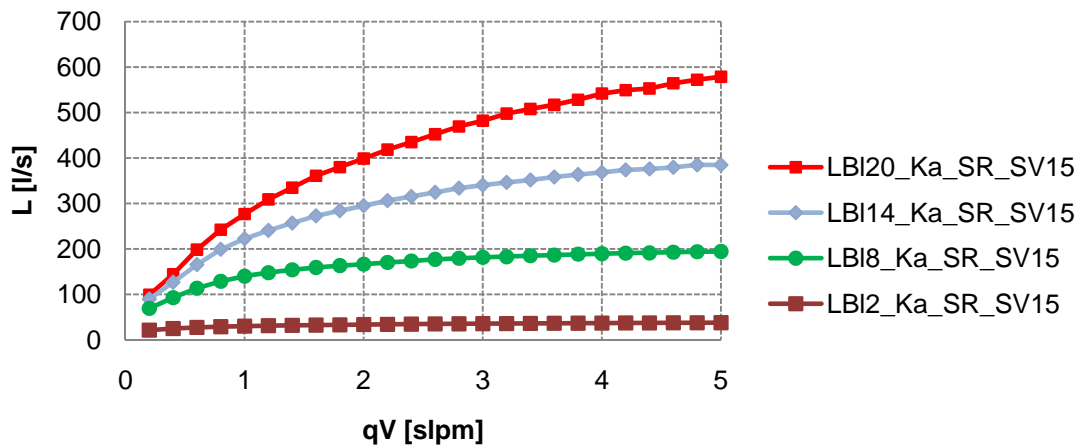


Abbildung 109: Gesamtleitwert der Hohlkathodenseite für konstante Schmetterlingsventilstellung 15 und verändertem Blendenspalt

In Abbildung 109 ist der Leitwertverlauf für eine konstante Schmetterlingsventilstellung von 15, also komplett geöffnet und einem verändertem Blendenspalt, dargestellt. In folgender Abbildung ist die Abhängigkeit des Leitwertes von der Schmetterlingsventilstellung bei konstantem Blendenspalt von 6 mm dargestellt.

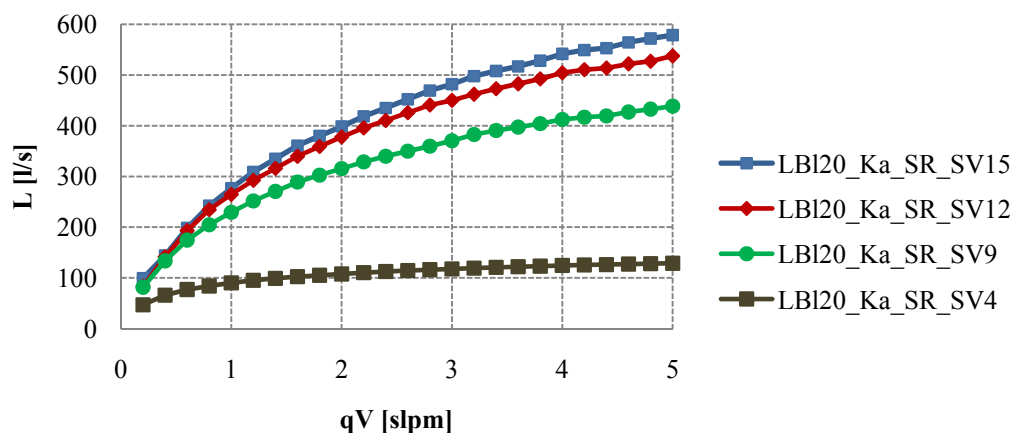


Abbildung 110: Gesamtleitwert der Hohlkathodenseite für einem konstanten Blendenspalt von 20mm und veränderter Schmetterlingsventilstellung

In Abbildung 109 und Abbildung 110 ist zu sehen, dass es zu einer Überlagerung der Leitwertverläufe kommt und somit zu einem stärkeren Anstieg zu Beginn der Graphen, der sich im weiteren Verlauf leicht abschwächt. Beim Vergleich der Abbildungen fällt auf, dass die Blende einen größeren Einfluss auf die Höhe und den Verlauf der Leitwerte hat als das Schmetterlingsventil. Dies ist auch ersichtlich aus der Formel für in Reihe geschaltete Bauteile. Da bei Reihenschaltungen die Reziproken der Leitwerte addiert werden, hat der kleinste Leitwert den größten Einfluss. Der genaue Leitwert muss für den speziellen Fall ermittelt werden, da es zu viele Variationsmöglichkeiten der veränderlichen Bauteile gibt.

Leitwerte der Hochfrequenzplasmaquelle

Das Argon strömt mittig in die Hochfrequenzquelle ein und wird ionisiert. Links und rechts des Gaseinlasses befinden sich die Saugspalten der Quelle. Über diese wird das überschüssige Gas abgesaugt. Hinter den Saugspalten befinden sich je Saugspalte zwei Saugleitungen. Diese enden in dem Saugrohr 2, welches zu dem Pendelventil führt. Der engste Querschnitt dieses Abschnittes ist der Saugspalt in dem Pendelventil im fast geschlossenen Zustand. Hier treten die größten Saugleistungsverluste auf. Um den Leitwert dieser Kombination zu ermitteln, wurde der Druck hinter den Saugleitungen und in der Beschichtungskammer gemessen. Direkt hinter dem Saugspalt lässt der Aufbau der Anlage keine Druckmessungen zu. Bei der Schichtdickenmessung von Proben, die durch die Hochfrequenzplasmaquelle beschichtet wurden, kommt es zu einer ungleichmäßigen Beschichtung in der Anlage. Die Proben, die sich auf der linken Seite des Probenhalters befinden, weisen dabei eine höhere Schichtdicke auf.

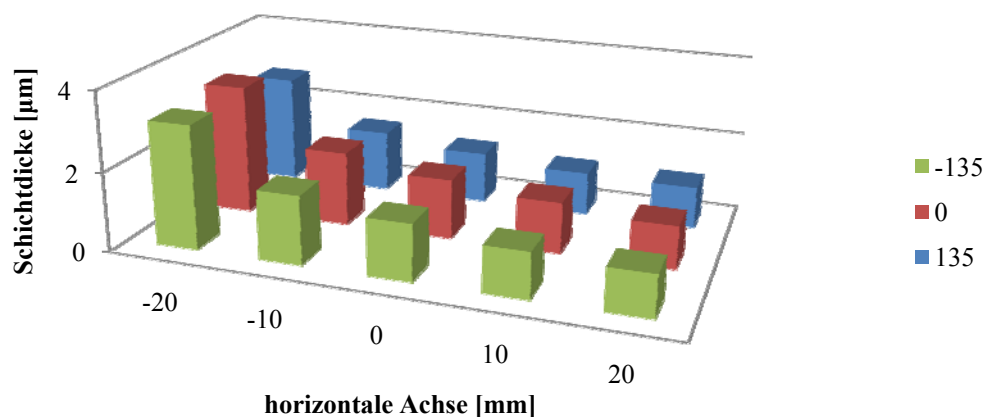


Abbildung 111: Schichtdicke einzelner Proben, -20 bis 20 mm gibt die horizontale und -135 bis 135 mm die vertikale Position auf dem Probenhalter wieder

Aus diesem Grund wurde untersucht, ob ein unterschiedlicher Leitwert der beiden Saugseiten besteht und es so zu einer Verschiebung des Plasmas und dadurch zu einer unterschiedlichen Beschichtung kommt. Für die Untersuchung wurde jeweils eine Seite verschlossen und der Druck vor dem Saugspalt und im Saugrohr 2 gemessen (Abbildung 101: Positionen P4 und P7).

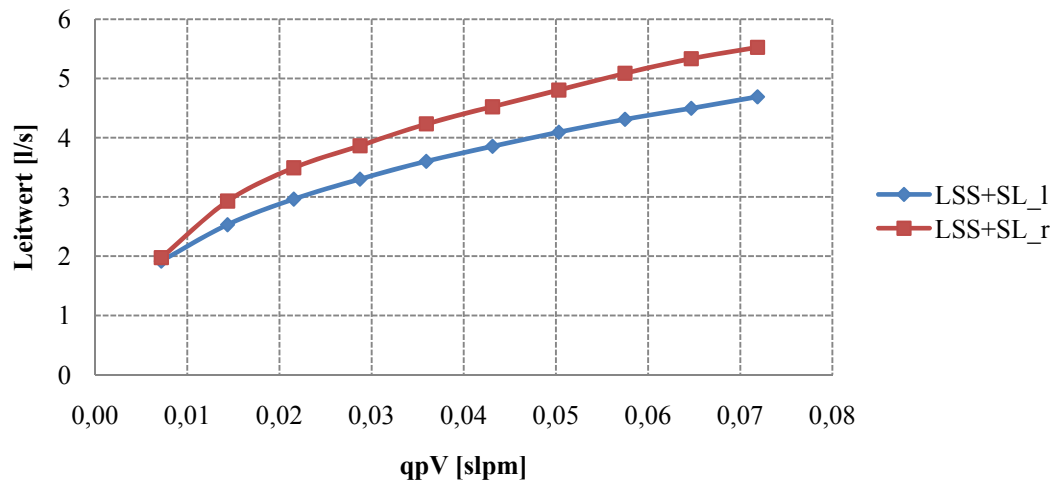


Abbildung 112: Leitwertverlauf der linken und rechten Saugseitspalte der Hochfrequenzplasmaquelle

Der Leitwert der rechten Saugseite ist größer als der der linken (Abbildung 112). Ein Druckunterschied in den Saugleitungen wurde auch durch eine gleichzeitige Druckmessung in den Positionen p5 und p6 bestätigt.

Tabelle 29: Kammerdrücke bei getrennter Nutzung des linken und rechten Saugspaltes, der dazu gehörige Saugrohr2-Druck und die daraus resultierenden Leitwerte

q _v	q _v	q _{pV}	p _{Ka_LQ_IS}	p _{SR2_IS}	L _{SS+SL_IS}	p _{Ka_LQ_RS}	p _{SR2_RS}	L _{SS+SL_RS}
sccm	slpm	Pa·l/s	Pa	Pa	l/s	Pa	Pa	l/s
7,2	0,007	13,0	8,0	1,2	1,9	8,1	1,5	2,0
14,4	0,014	26,1	12,0	1,7	2,5	10,6	1,7	2,9
21,6	0,022	39,1	15,3	2,1	3,0	13,3	2,1	3,5
28,8	0,029	52,2	18,2	2,4	3,3	15,9	2,4	3,9
36,0	0,036	65,2	20,8	2,7	3,6	18,1	2,7	4,2
43,2	0,043	78,2	23,4	3,1	3,9	20,3	3,0	4,5
50,4	0,050	91,3	25,7	3,4	4,1	22,3	3,3	4,8
57,6	0,057	104,3	27,9	3,7	4,3	24,2	3,7	5,1
64,7	0,065	117,3	30,1	4,0	4,5	25,9	3,9	5,3
71,9	0,072	130,4	32,1	4,3	4,7	27,9	4,3	5,5

Ein Grund für den entstehenden Unterschied kann der Abstand der einzelnen Saugleitungen von der Pumpenstation sein. Im Saugrohr 2 gibt es ein Druckgefälle zwischen den beiden Anschlüssen der Saugleitungen. Der Anschluss der linken Saugleitung ist weiter entfernt von der Pumpenstation und besitzt damit einen niedrigeren Leitwert. Da der Aufbau der beiden Seiten symmetrisch ist, sollte der Leitwert beider Seiten gleich sein. Der Druckunterschied vor den Saugspalten führt bei gleichen Leitwerten der Saugseiten zu dem Druckunterschied in der Beschichtungskammer. Eine Messung des Druckgefälles ist nicht möglich da vor dem Pendelventil keine Druckmessung möglich ist und daher für alle Rechnungen der Druck im Saugrohr 2 als konstant angenommen werden muss. Der entstehende Druckunterschied in der Kammer führt zu einer schwachen Strömung im Plasmabereich und kann damit ein Grund für die unterschiedliche Beschichtung sein. Daraufhin wurde der linke Saugspalt vergrößert, um eine homogene Beschichtung zu ermöglichen. Das Pendelventil ist das einzige Bauelement, das verändert werden kann und bestimmt somit die Höhe des Gesamtleitwertes (Abbildung 113).

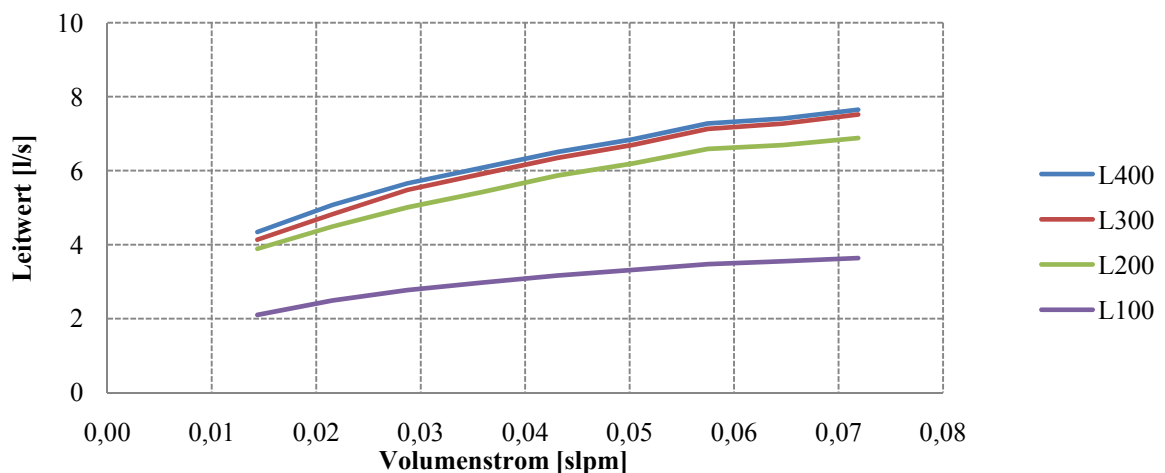


Abbildung 113: Gesamtleitwerte der Hochfrequenzplasmaquelle für veränderte Pendelventilstellungen

8.2 Verwendete Substrate

Für ATR (engl.: *attenuated total reflection*) – Spektroskopie und Ellipsometrie werden Siliziumwafer (Silchem GmbH, Deutschland) in 1x1 cm große Stücke gesägt und beschichtet. Transparente Substrate aus Borosilikatglas (Objektträger, Carl Roth GmbH + Co. KG;) sind geeignet, um optische Konstanten (Brechungsindex, Absorptionsgrad) mittels UV/vis-Spektroskopie und das Quellverhalten durch Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIfS) zu bestimmen. Die Größe und die Größenverteilung der Partikel kann mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) analysiert werden. Dafür sind hochleitfähige, dotierte Siliziumscheiben (Silchem GmbH) bzw. Kohlenstoffnetzchen (TEM grids, PLANO GmbH). Um die Schichten aus leitfähigen Polymerkompositen hinsichtlich ihres Perkulationsverhaltens und ihrer sensorischen Eigenschaften zu untersuchen, sind spezielle Sensorstrukturen notwendig (Abbildung 114).

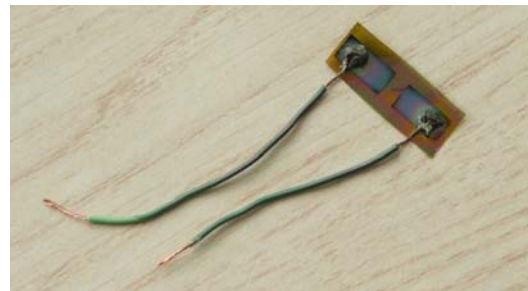


Abbildung 114: Elektrodenstrukturen zur elektrischen Charakterisierung der Polymerkomposit-Schichten; Sensoren für Lösungsmitteldetektion (links) und Dehnungsmessungen (rechts)

Für Dehnungsversuche werden flexible Substrate benötigt. Die Elektroden wurden mittels einer Sputteranlage (PERKIN ELMER RF-SPUTTERING SYSTEM 2400-8J/1000W; Perkin Elmer) durch eine Schattenmaske aufgebracht. Die prinzipbedingten Temperaturen von 100-150°C reduzierten die Auswahl an flexiblen Substraten auf Kapton®. Neben der thermischen Stabilität ist dieses Material ausreichend gut elastisch ($E = 3 \text{ GPa}$). Das Schichtsystem für die Elektroden besteht aus einer 25 nm dicken Chromschicht, welche als Haftvermittler fungiert und einer 250 nm dicken Aluminiumschicht. Auf diese Elektroden wurden mit dem Leitkleber (EE129-4, Epotek GmbH) Kabel angebracht, welche anschließend mit Mikrokrokodilklemmen an den Messplatz angeschlossen wurden. Das sensorische Verhalten gegenüber Lösungsmitteln erfordert resistente Träger der Elektroden.

Das Substrat besteht daher aus einem Glasträger mit Silber-Elektroden, welche wie folgt aufgebracht wurden:

1. Sputtern einer Silberschicht ($d = 800 \text{ nm}$)
2. Aufbringen eines Fotoresists
3. Belichtung mithilfe der gedruckten Fotomaske
4. Behandlung der Silberschicht mit Kupfer(II)-chlorid
5. Strippen des Fotoresist mit Natriumhydroxid
6. Lösen des Silberchlorids mit Ammoniumchlorid.

Der Elektrodenabstand beträgt $150 \text{ }\mu\text{m}$ und die Länge des Spaltes zwischen den Elektroden $9,6 \text{ mm}$. Nach dem Beschichtungsprozess werden die Elektroden an den quadratischen Enden mit dünnen Kupferdrähten verlötet.

8.3 Optische Emissionsspektroskopie

Die Elektronentemperatur- und -dichte wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie bestimmt. Das Spektrometer USB4000-UV-Vis (Ocean Optic) hat eine optische Auflösung von 1,5 nm und einen CCD-Detektor mit einer Auflösung von 3648 Pixeln. Das vom Plasma emittierte Licht wurde über eine Glasfaser in das Spektrometer eingekoppelt. Die Elektronentemperatur T_e der GFS wurde aus dem Anstieg der BOLTZMANN-Plots berechnet. Der relative Fehler ergibt sich aus dem linearen Regressionskoeffizienten. (Tabelle 30).

Tabelle 30: Berechnete Werte aus dem BOLTZMANN-Plot ($P_{el} = 1 \text{ kW}$; $f_{Ar} = 1 \text{ slpm}$)

Druck $p_{Agg} \text{ [Pa]}$	Elektronentemp. $T_e \text{ [eV]}$	Linearer Korrelationskoeff. R^2	Varianz der Reststreuung s [eV]	Fehler [eV]
40	2,0291169	0,93143062	0,181	0,03
42	2,03477962	0,93412326	0,161	0,03
44	2,00617885	0,94077216	0,142	0,03
51	1,98963253	0,94972821	0,118	0,02
70	1,98524742	0,94751138	0,121	0,02

Tabelle 31: Berechnete Werte aus dem BOLTZMANN-Plot ($P_{el} = 1 \text{ kW}$; $f_{Ar} = 2 \text{ slpm}$)

Druck $p_{Agg} \text{ [Pa]}$	Elektronentemp. $T_e \text{ [eV]}$	Linearer Korrelationskoeff. R^2	Varianz der Reststreuung s [eV]	Fehler [eV]
40	1,94300211	0,93885067	0,161	0,03
43	1,91468165	0,94640365	0,131	0,03
47	1,88890472	0,95049038	0,119	0,02
57	1,87078011	0,95688102	0,101	0,02
85	1,80503341	0,95444899	0,105	0,02

Tabelle 32: Berechnete Werte aus dem BOLTZMANN-Plot ($P_{el} = 1 \text{ kW}$; $f_{Ar} = 3 \text{ slpm}$)

Druck $p_{Agg} \text{ [Pa]}$	Elektronentemp. $T_e \text{ [eV]}$	Linearer Korrelationskoeff. R^2	Varianz der Reststreuung s [eV]	Fehler [eV]
41	2,36571697	0,81456229	0,488	0,08
51	2,35227925	0,76799651	0,567	0,09
68	2,32914411	0,84170729	0,381	0,06
84	2,17431804	0,87414697	0,296	0,05
131	2,08793075	0,87379125	0,292	0,05

Tabelle 33: Berechnete Werte aus dem BOLTZMANN-Plot ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$; $f_{\text{Ar}} = 1 \text{ slpm}$)

Leistung P_{el} [kW]	Elektronentemp. T_e [eV]	Linearer Korrelationskoeff. R^2	Varianz der Reststreuung s [eV]	Fehler [eV]
0,5	2,49023713	0,9142	0,226	0,04
1	1,828633	0,9545	0,111	0,02
1,5	1,90175434	0,9432	0,137	0,03
2	1,93022372	0,9316	0,161	0,03
2,5	2,09922305	0,8456	0,357	0,07
3	2,23421352	0,8288	0,401	0,07
3,5	1,98401522	0,8989	0,253	0,05
4	2,02521902	0,8917	0,284	0,05
4,5	2,05280471	0,8764	0,339	0,06
5	2,08227257	0,8663	0,388	0,07

Tabelle 34: Berechnete Werte aus dem BOLTZMANN-Plot ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$; $f_{\text{Ar}} = 2 \text{ slpm}$)

Leistung P_{el} [kW]	Elektronentemp. T_e [eV]	Linearer Korrelationskoeff. R^2	Varianz der Reststreuung s [eV]	Fehler [eV]
0,5	2,03353632	0,92680559	0,193	0,04
1	2,03469991	0,91517724	0,207	0,04
1,5	2,08848253	0,89717702	0,247	0,05
2	2,08161113	0,88880168	0,261	0,05
2,5	2,09928415	0,87860877	0,281	0,05
3	2,10742921	0,86846569	0,308	0,06
3,5	2,13123484	0,85772814	0,356	0,07
4	2,1454956	0,84790805	0,399	0,07
4,5	2,16078085	0,83890333	0,442	0,08
5	2,18293175	0,83081732	0,490	0,09

Tabelle 35: Berechnete Werte aus dem BOLTZMANN-Plot ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$; $f_{\text{Ar}} = 3 \text{ slpm}$)

Leistung P_{el} [kW]	Elektronentemp. T_e [eV]	Linearer Korrelationskoeff. R^2	Varianz der Reststreuung s [eV]	Fehler [eV]
0,5	2,22671171	0,88838621	0,294	0,05
1	2,16301467	0,87981394	0,294	0,05
1,5	2,08848253	0,89717702	0,247	0,05
2	2,24741623	0,84017829	0,376	0,07
2,5	2,23103549	0,83538055	0,381	0,07
3	2,23426289	0,82881163	0,401	0,07
3,5	2,23818685	0,82198567	0,446	0,08
4	2,23677482	0,81528326	0,484	0,08
4,5	2,24268601	0,80891179	0,524	0,09
5	2,24483127	0,80334724	0,570	0,10

Tabelle 36: Berechnete Werte aus dem BOLTZMANN-Plot ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$; $f_{\text{Ar}} = 4 \text{ slpm}$)

Leistung P_{el} [kW]	Elektronentemp. T_e [eV]	Linearer Korrelationskoeff. R^2	Varianz der Reststreuung s [eV]	Fehler [eV]
0,5	2,26354359	0,86665705	0,351	0,06
1	2,31488232	0,8259733	0,426	0,07
1,5	2,34939146	0,80763415	0,463	0,08
2	2,32169321	0,80289301	0,463	0,08
2,5	2,30386723	0,79891633	0,465	0,08
3	2,29893721	0,79369233	0,483	0,08
3,5	2,29320051	0,78996271	0,526	0,09
4	2,28940601	0,78697973	0,559	0,09
4,5	2,28466473	0,78340679	0,594	0,10
5	2,27980916	0,78005767	0,638	0,11

Tabelle 37: Berechnete Werte aus dem BOLTZMANN-Plot ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$; $f_{\text{Ar}} = 5 \text{ slpm}$)

Leistung P_{el} [kW]	Elektronentemp. T_e [eV]	Linearer Korrelationskoeff. R^2	Varianz der Reststreuung s [eV]	Fehler [eV]
0,5	2,34275597	0,83711614	0,429	0,07
1	2,31488232	0,8259733	0,426	0,07
1,5	2,39817125	0,7777237	0,535	0,09
2	2,38037044	0,77308935	0,534	0,09
2,5	2,30386723	0,79891633	0,465	0,08
3	2,30386723	0,79891633	0,471	0,08
3,5	2,36170344	0,7650418	0,588	0,10
4	2,33729404	0,7622768	0,624	0,10
4,5	2,32957919	0,76058935	0,656	0,11
5	2,31475953	0,76083648	0,693	0,12

Anhand der Intensitätsunterschiede der spezifischen Banden wurde die Elektronentemperatur und -dichte mittels Aktinometrie berechnet. Die Fitkoeffizienten K_0 und c_0 ; die Energie des jeweiligen Energieniveaus E_0 , die charakteristische Dichte des Elektronenstoss-Überganges n_{eC} sowie die Verbreiterungsverhältnisse der Emissionslinien r_b sind Literaturwerte [135,145]. Aus diesen Werten wurde der Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(\lambda)$ für die jeweilige Emissionslinie und die Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Elektronendichte und $Q_{\infty}(\lambda)$ berechnet. (Tabelle 38). Durch den Vergleich mit den gemessenen Werten wurde die Elektronendichte gewonnen. Nachfolgend sind die detaillierten Werte für die GFS aufgeführt.

Tabelle 38: Koeffizienten zur Berechnung der Elektronendichte

Wellenlänge λ [nm]	N_{eC} [cm ⁻³]	E_0 [eV]	K_0 [cm ³ s ⁻¹]	C_0	r_b [%]
419,8	$3,3 \cdot 10^{11}$	$1,55 \cdot 10^1$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	0	19,8
751,5	$1 \cdot 10^{12}$	$1,49 \cdot 10^1$	$1,20 \cdot 10^{-9}$	0,4	100

Tabelle 39: Berechnete Elektronendichten in Abhängigkeit vom Druck in der Aggregationszone ($P_{el} = 1$ kW; $f_{Ar} = 1$ slpm)

Druck p_{Agg} [Pa]	Elektronentemp. T_e [eV]	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(419,8 \text{ nm})$ * 10^{-13}	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(751,5 \text{ nm})$ * 10^{-13}	Intensitäts- verhältnis $I_{(419,8)}/I_{(751,5)}$	Elektronen- dichte N_e [cm ⁻³]
40	2,03	3,61	10,30	0,11	$2,2 \cdot 10^{12}$
42	2,03	3,69	10,53	0,105	$1,85 \cdot 10^{12}$
44	2,01	3,31	9,43	0,095	$1,30 \cdot 10^{12}$
51	1,99	3,10	8,84	0,084	$6,50 \cdot 10^{11}$
70	1,99	3,05	8,69	0,082	$6,40 \cdot 10^{11}$

Tabelle 40: Berechnete Elektronendichten in Abhängigkeit vom Druck in der Aggregationszone ($P_{el} = 1$ kW; $f_{Ar} = 2$ slpm)

Druck p_{Agg} [Pa]	Elektronentemp. T_e [eV]	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(419,8 \text{ nm})$ * 10^{-13}	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(751,5 \text{ nm})$ * 10^{-13}	Intensitäts- verhältnis $I_{(419,8)}/I_{(751,5)}$	Elektronen- dichte N_e [cm ⁻³]
40	1,94	2,57	7,31	0,158	$1,65 \cdot 10^{12}$
43	1,91	2,29	6,49	0,142	$1,05 \cdot 10^{12}$
47	1,89	2,05	5,81	0,129	$7,0 \cdot 10^{11}$
57	1,87	1,89	5,36	0,112	$4,3 \cdot 10^{11}$
85	1,81	1,40	3,95	0,098	$2,3 \cdot 10^{11}$

Tabelle 41: Berechnete Elektronendichten in Abhängigkeit vom Druck in der Aggregationszone ($P_{el} = 1$ kW; $f_{Ar} = 3$ slpm)

Druck p_{Agg} [Pa]	Elektronentemp. T_e [eV]	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(419,8 \text{ nm})$ * 10^{-13}	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(751,5 \text{ nm})$ * 10^{-13}	Intensitäts- verhältnis $I_{(419,8)}/I_{(751,5)}$	Elektronen- dichte N_e [cm ⁻³]
41	2,37	10,71	31,15	0,395	
51	2,35	10,31	29,98	0,63	
68	2,33	9,66	28,04	0,269	$5,5 \cdot 10^{12}$
84	2,17	6,01	17,30	0,179	$3,7 \cdot 10^{12}$
131	2,09	4,48	12,82	0,155	$1,55 \cdot 10^{12}$

Tabelle 42: Berechnete Elektronendichten in Abhängigkeit von der elektrischen Leistung ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$; $f_{\text{Ar}} = 1 \text{ slpm}$)

Leistung P_{el} [kW]	Elektronentemp. T_e [eV]	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(419,8 \text{ nm})$ $\cdot 10^{-13}$	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(751,5 \text{ nm})$ $\cdot 10^{-13}$	Intensitäts- verhältnis $I_{(419,8)}/I_{(751,5)}$	Elektronen- dichte N_e [cm ⁻³]
0,5	2,49	14,86	43,56	0,1	$3,1 \cdot 10^{11}$
1	1,83	1,56	4,42	0,063	$1,0 \cdot 10^{09}$
1,5	1,90	2,16	6,14	0,076	$4,6 \cdot 10^{10}$
2	1,93	2,44	6,93	0,089	$1,6 \cdot 10^{11}$
2,5	2,10	4,66	13,35	0,102	$3,0 \cdot 10^{11}$
3	2,23	7,28	21,01	0,119	$5,6 \cdot 10^{11}$
3,5	1,98	3,04	8,64	0,119	$5,4 \cdot 10^{11}$
4	2,03	3,56	10,15	0,139	$9,8 \cdot 10^{11}$
4,5	2,05	3,94	11,27	0,16	$1,8 \cdot 10^{12}$
5	2,1	4,39	12,56	0,18	$3,3 \cdot 10^{12}$

Tabelle 43: Berechnete Elektronendichten in Abhängigkeit von der elektrischen Leistung ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$; $f_{\text{Ar}} = 2 \text{ slpm}$)

Leistung P_{el} [kW]	Elektronentemp. T_e [eV]	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(419,8 \text{ nm})$ $\cdot 10^{-13}$	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(751,5 \text{ nm})$ $\cdot 10^{-13}$	Intensitäts- verhältnis $I_{(419,8)}/I_{(751,5)}$	Elektronen- dichte N_e [cm ⁻³]
0,5	2,03	3,67	10,48	0,1	$4,9 \cdot 10^{11}$
1	2,03	3,69	10,53	0,116	$5,0 \cdot 10^{11}$
1,5	2,09	4,49	12,84	0,143	$1,1 \cdot 10^{12}$
2	2,08	4,38	12,53	0,154	$1,5 \cdot 10^{12}$
2,5	2,10	4,66	13,35	0,173	$2,9 \cdot 10^{12}$
3	2,11	4,80	13,74	0,193	$7,6 \cdot 10^{12}$
3,5	2,13	5,21	14,94	0,213	$2,0 \cdot 10^{13}$

Tabelle 44: Berechnete Elektronendichten in Abhängigkeit von der elektrischen Leistung ($p_{\text{Agg}} = 70 \text{ Pa}$; $f_{\text{Ar}} = 3 \text{ slpm}$)

Leistung P_{el} [kW]	Elektronentemp. T_e [eV]	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(419,8 \text{ nm})$ $\cdot 10^{-13}$	Ratenkoeffizient $Q_{\infty}(751,5 \text{ nm})$ $\cdot 10^{-13}$	Intensitäts- verhältnis $I_{(419,8)}/I_{(751,5)}$	Elektronen- dichte N_e [cm ⁻³]
0,5	2,23	7,11	20,52	0,148	$1,3 \cdot 10^{12}$
1	2,16	5,79	16,66	0,17	$2,5 \cdot 10^{12}$
1,5	2,09	4,49	12,84	0,143	$4,3 \cdot 10^{12}$
2	2,25	7,58	21,91	0,239	$2,0 \cdot 10^{13}$

Um die Entladung im hochfrequenten Wechselfeld der 60MHz-Linearquelle zu untersuchen, wurden ebenfalls Emissionsspektren aufgenommen und hinsichtlich der Elektronentemperatur und -dichte ausgewertet. Für die Berechnungen wurden sogenannte Stoss-Strahlungsmodelle verwendet (siehe Kapitel 2.1). Das Verfahren ist analog zur Bestimmung der Elektronendichte der GFS. Nur das jetzt die Elektronentemperatur auch aktinometrisch bestimmt wird. Die Emissionsspektren wurden dafür auf das intensivste Signal bei 751,5 nm normiert. Dabei werden die Elektronentemperaturen aus Intensitätsverhältnissen in Abhängigkeit von fiktiven Elektronendichten berechnet. Das gleiche Verfahren wird für die Elektronendichte wiederholt. Die T_e – und N_e - Werte für die jeweiligen Abscheideparameter werden graphisch aus dem Schnittpunkt der beiden Graphen ermittelt.

Tabelle 45: Koeffizienten zur Berechnung der Elektronentemperatur

Wellenlänge λ [nm]	N_{eC} [cm ⁻³]	E_0 [eV]	K_0 [cm ³ s ⁻¹]	C_0	r_b [%]
357,2	$3,3 \cdot 10^{11}$	16,6	$4,3 \cdot 10^{-11}$	0,3	18,9
751,5	$1 \cdot 10^{12}$	14,9	$1,2 \cdot 10^{-09}$	0,4	100

Tabelle 46: Koeffizienten zur Berechnung der Elektronendichte

Wellenlänge λ [nm]	N_{eC} [cm ⁻³]	E_0 [eV]	K_0 [cm ³ s ⁻¹]	C_0	r_b [%]
357,2	$3,3 \cdot 10^{11}$	16,6	$4,3 \cdot 10^{-11}$	0,3	18,9
419,8	$2,3 \cdot 10^{10}$	15,5	$7,5 \cdot 10^{-10}$	0	19,8

Tabelle 47: Parameter zur spektroskopischen Messung der Emission des Argon-Plasmas der Linearquelle

Bezeichnung	p_{LQ} [Pa]	f_{Ar} [sccm]	F_Y [J/kg]	t_s [s]
a	4	40	167709637	5
b	12	100	67083855	6
c	12	40	167709637	15
d	4	100	67083855	2

Tabelle 48: Berechnete Ratenkoeffizienten für die jeweiligen Emissionslinien der verwendeten angeregten Niveaus

T_e [eV]	Ratenkoeffizient $Q_\infty(357,2 \text{ nm}) \cdot 10^{-13}$	Ratenkoeffizient $Q_\infty(419,8 \text{ nm}) \cdot 10^{-13}$	Ratenkoeffizient $Q_\infty(751,5 \text{ nm}) \cdot 10^{-13}$
2	0,1	3,2	1580,5
3	2,4	42,8	2563,4
4	10,3	155,7	3684,7
5	25,2	337,9	4893,9
6	46,3	566,4	6153,4
7	72,0	819,2	7436,6
8	100,7	1080,5	8725,0
9	131,4	1340,0	10006,1
10	163,1	1591,9	11271,5
12	227,2	2061,1	12515,7
14	290,0	2478,8	13735,1
16	350,0	2846,7	14927,7
18	406,9	3170,2	16092,6
20	460,6	3455,3	17229,3
22	511,1	3707,5	18337,9
24	558,7	3931,7	19418,9

Die Elektronendichten und zu gehörigen Elektronentemperaturen werden aus den Schnittpunkten der beiden Graphen ermittelt.

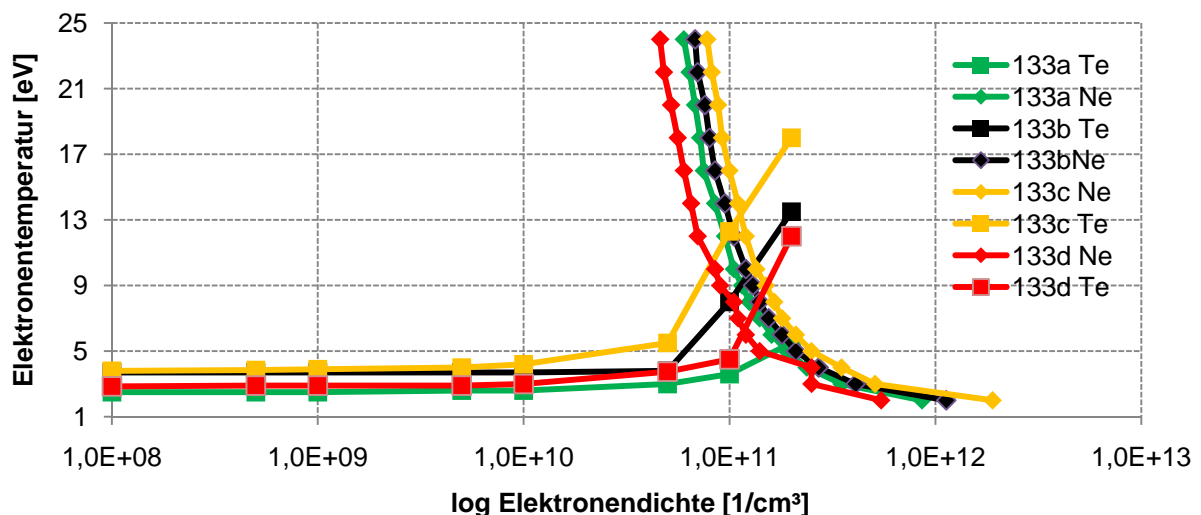


Abbildung 115: Plot der Elektronendichten und -temperaturen des UHF-Plasmas ($P_{el} = 200 \text{ W}$)

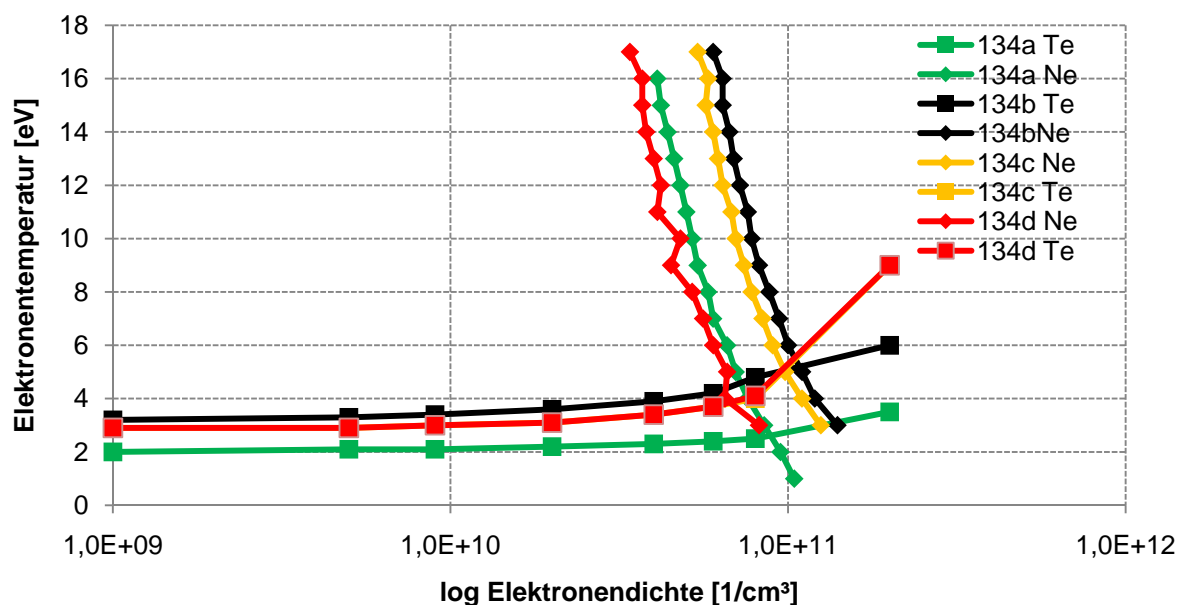


Abbildung 116: Plot der Elektronendichten und –temperaturen des UHF-Plasmas ($P_{el} = 100 \text{ W}$)

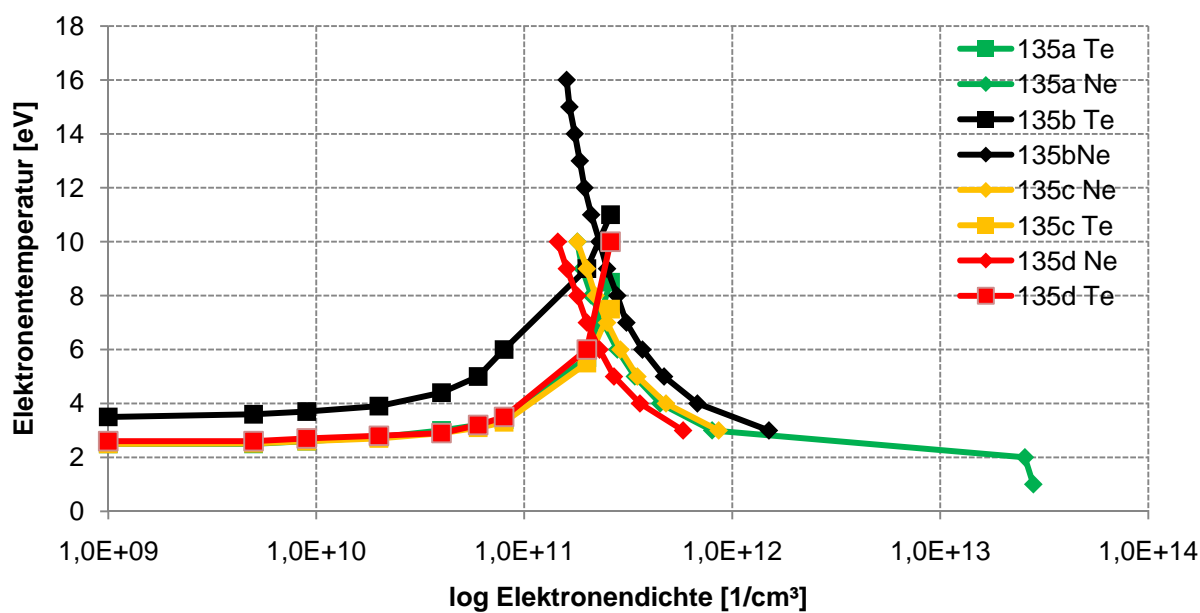


Abbildung 117: Plot der Elektronendichten und –temperaturen des UHF-Plasmas ($P_{el} = 40 \text{ W}$)

8.4 Funktion der Quarzmikrowaage

Als Zielgröße der durchgeführten Versuche diene in erster Linie die aufwachsende Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit. Diese wurde mit der resonanten Mikrowaage (Quarzmikrowaage) XTC/2 (Leybold Inficon) gemessen.

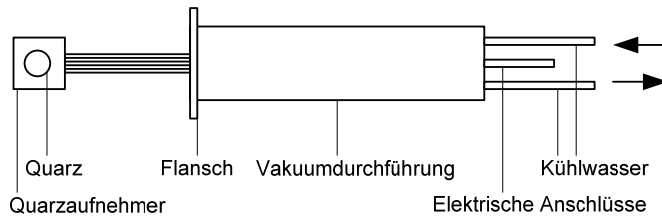


Abbildung 118: Aufbau der Quarzmikrowaage

Die Quarzmikrowaage nutzt einen Effekt, welcher erstmals grundlegend von G.Z. Sauerbrey in den 50er Jahren dokumentiert wurde. Dabei ändert ein Schwingquarz seine Resonanzfrequenz negativ proportional zur Änderung seiner Masse. Diese Änderung wird in einem Schwingkreis detektiert und über eine Regelkette kompensiert. Die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Masse ist in Gleichung 60 dargestellt:

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m \quad \text{Gleichung 60}$$

Dabei ist f_0^2 die Ausgangsresonanzfrequenz, A die piezoelektrisch aktive Fläche, ρ_q die Dichte und μ_q das Schubmodul des Quarzes. Der Quarz ist ein AT-Schnitt, was die Temperaturabhängigkeit des Effektes verringert. Da mit zunehmender Masse die elastischen Eigenschaften des auftreffenden Materials die Frequenz maßgeblich beeinflussen, gilt Gleichung 60 nur für eine absolute Frequenzverschiebung von $\frac{\Delta f}{f_0} \leq 0,05$. Um den Quarz länger zu nutzen, wird in der Mikrowaage daher die sogenannte Z-Match Methode eingesetzt. Der Z-Wert gleicht dabei zusammen mit der bekannten Dichte des auftreffenden Materials die Abweichung der Frequenzverschiebung aus (Tabelle 49).

Tabelle 49: Einstellungen der Quarzmikrowaage für Silber (Ag)

Variable	Wert
Z-Wert (Z-ratio)	0,529
Dichte (Density)	10,500

Der verwendete Quarz stammt ebenfalls von der Firma Leybold Inficon. Er besitzt die Form eines runden dünnen Blättchens (Durchmesser: 15 mm) und ist beidseitig mit einer

Goldschicht kontaktiert. Seine Ausgangsfrequenz f_0 beträgt 6 MHz. Abbildung 3.2 zeigt einen mit Silber beschichteten sowie einen nicht beschichteten Quarz.

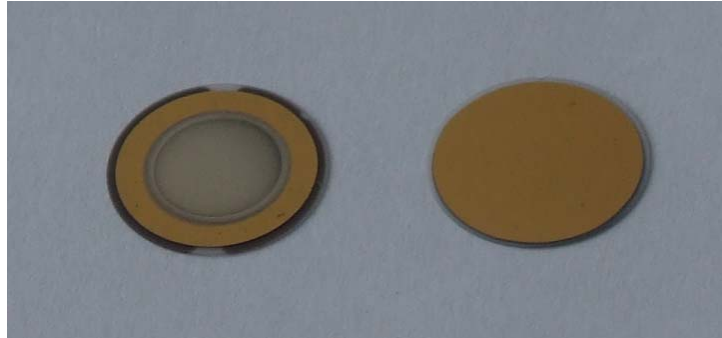


Abbildung 119: Quarz mit Goldkontaktierung, links beschichtet

Die Quarzmikrowaage kennt über die Frequenzänderung die Masse des Materials auf dem Quarz (Gleichung 61).

$$\dot{m} = \frac{\partial m}{\partial t} = \rho \frac{V}{dt} \quad \text{Gleichung 61}$$

Dabei ist m die Masse, V das Volumen und ρ die Dichte der aufwachsenden Schicht.

$$\frac{\partial \dot{m}}{\partial t} = \rho A \frac{\partial d}{\partial t} \quad \text{Gleichung 62}$$

wobei der Ausdruck $\frac{\partial d}{\partial t}$ der Schichtdicke pro Zeiteinheit und damit der Beschichtungsrate entspricht. Die beschichtete Fläche A auf dem Kristall ist vorgegeben und die Dichte ρ des abzuscheidenden Materials wird dem Gerät vorgegeben (Tabelle 49). Die Quarzmikrowaage wurde mit ihrem Flansch derart an der Vakuumkammer befestigt, dass der Schwingquarz horizontal und vertikal mittig über dem Probenträger positioniert war. Damit wurde gewährleistet, dass der maximale, von der Gasflusssputterquelle bereitgestellte Nanopartikelstrom, auch von der Quarzmikrowaage erfasst werden konnte. Die Lage des Quarzaufnehmers ist schematisch in Abbildung 120 dargestellt:

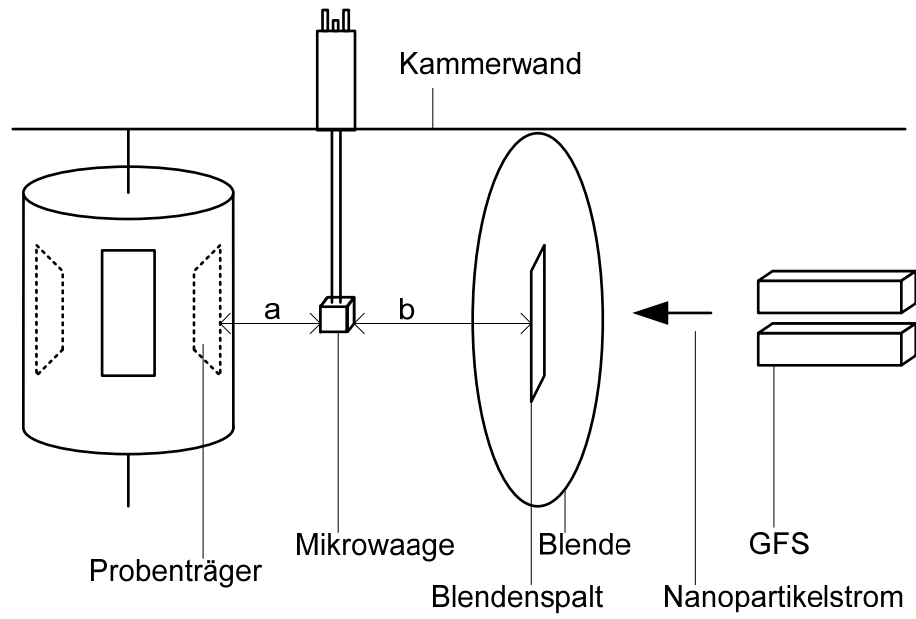


Abbildung 120: Schema Position der Quarzmikrowaage im Versuchsstand, Seitenansicht

Der Abstand des Quarzaufnehmers beträgt zum Probenträger $a = 60 \text{ mm}$ und zum Blendenspalt $b = 90 \text{ mm}$.

8.5 Statistische Auswertung der Beschichtungsraten der Gasfluss-sputterquelle

Die statistische Versuchsplanung ist ein äußerst wirkungsvolles Werkzeug im Bereich der Forschung und Entwicklung. Wenn über Zusammenhang von Ursache und Wirkung in einem Prozess nur wenig bekannt ist bzw. Ursachen interagieren, hilft sie, quantifizierte Aussagen dazu zu machen und den Aufwand einer Versuchsreihe deutlich zu minimieren. Ein Versuchsplan besteht im Wesentlichen aus einer oder mehreren zu untersuchenden Größen, der Zielgröße, und den die Zielgröße beeinflussende Größen, den Faktoren [131]. Um den Versuchsplan aufzustellen, müssen die Faktoren und die Abhängigkeit der zu messenden Größen (Beschichtungsrate B , Partikelgröße d) zu Ihnen bekannt sein. Nach Messung der Beschichtungsrate in Abhängigkeit von folgenden Faktoren wurde bestimmt, welche Abhängigkeiten vorliegen:

Leistung an der GFS (P_{DC})

In vorangegangenen Versuchen mit Kupfertargets konnte eine starke Abhängigkeit der Beschichtungsrate von der Leistung gezeigt werden.

Fluss des Arbeitsgases Argon (f_{Ar})

Die zerstäubten Atome durch das Arbeitsgas zum Substrat (den Quarz) transportiert. Je höher der Fluss ist, desto mehr Material kann von der GFS wegbewegt werden und desto höher ist die Beschichtungsrate.

Ventilstellung vor der Prozesspumpe (S_{vent})

Mit dem Ventil vor der Prozesspumpe wird die Saugleistung eingestellt. Dies ermöglicht ein Einstellen des Drucks in der Kammer unabhängig vom Fluss des Arbeitsgases.

Druck in der Aggregationszone (p_{Agg})

Die Nanopartikel entstehen in der Aggregationszone. Die Beschichtungsrate ist vom Prozessdruck abhängig. Daher war es nötig den Druck, auch unabhängig vom Fluss des Arbeitsgases, ändern zu können. Realisiert wird dies durch eine Blende mit variabler Einstellung des Leitwertes.

Länge der Aggregationszone (L_{Agg})

Verkürzt man nun die Länge der Aggregationszone, werden zum einen die Partikel kleiner, zum anderen schlagen sich weniger Partikel an der Kammerwand nieder, was zu einer Erhöhung der Beschichtungsrate führt.

Einsputtern des GFS-Targets ($t_{sputter}$)

Das Einsputtern dient vorrangig dazu, Verunreinigungen, welche beim Öffnen der Kammer auf die Targets gelangen, zu entfernen. Die kann z. B. Wasser aus der Umgebungsluft sein. Folge im Prozess ist, dass sich die Beschichtungsrate zeitlich ändert, da erst nach Abtrag der Verunreinigungen ein stabiler Prozess läuft. Parameter des Einsputterns sind Leistung, Fluss des Arbeitsgases und Zeit, wobei nur die Zeit variiert wurde.

Mehrmaliges Abpumpen der Vakuumkammer und Spülen mit N_2 ($n_{spül}$)

Idee eines mehrmaligen Abpumpens ist, dass keine Restgaselemente eine Interaktion mit den Nanopartikeln auf dem Weg zum Quarz eingehen können. Durch Reaktion mit ihnen würde sich die Beschichtungsrate ändern. Das Spülen mit Stickstoff dient dem Zweck, nach dem Abpumpen die sauberen Oberflächen in der Kammer mit einem nicht-reaktiven Element zu belegen.

Anhand von Voruntersuchungen an Kupfer-Targets wurde bestimmt, dass zwischen der Beschichtungsrate und den Faktoren im interessierenden Parameterbereich eine lineare Abhängigkeit herrscht. Als Kriterium dafür wurde der lineare Korrelationskoeffizient berechnet (Tabelle 50; Tabelle 51).

Tabelle 50: Korrelationskoeffizienten für die leistungsabhängige Abscheiderate von Kupfer

Druck p [Pa]	Gasfluss f_{Ar} [slpm]	Korrelationskoeffizient R^2
37,5	2	0,925
77,7	4	0,9839

Tabelle 51: Korrelationskoeffizienten für die druckabhängige Abscheiderate von Kupfer

elektrische Leistung P_{el} [kW]	Korrelationskoeffizient R^2
1	0,989
4	0,9913

Daraufhin wurden vollständig faktorielle Versuchspläne erstellt. Die Idee dabei ist, einen Faktor auf zwei Stufen zu setzen, wobei beide Stufen prozessrelevant sein sollen und die Zielgröße linear von jedem einzelnen Faktor abhängen muss. Nun werden alle Faktorstufen

miteinander kombiniert, was bei n Faktoren und m Faktorstufen zu n^m Faktorstufenkombinationen führt.

Tabelle 52: Versuch I – Konditionierung der Vakuumkammer und der GFS

Faktorstufe	Zeit des Einsputterns t_{sputter} [min]	Anzahl der Spülgänge mit Stickstoff $n_{\text{spül}}$
-1	0	0
+1	7	5

Tabelle 53: Versuchsplan Versuch I

Anzahl der Spülgänge mit Stickstoff $n_{\text{spül}}$	Zeit des Einsputterns t_{sputter}	Abscheiderate b [Å/s]
-1	+1	1,78
+1	-1	1,83
-1	+1	1,74
-1	-1	1,74
+1	+1	1,73
-1	-1	1,71
+1	-1	1,79
+1	+1	1,72

Tabelle 54: Versuch II – Einfluss von Leistung und Gasfluss/Gasfluss

Faktorstufe	elektrische Leistung P_{el} [kW]	Gasfluss f_{Ar} [slpm]	Ventilstellung S_{vent}
-1	1,5	2	4
+1	4	3	15

Tabelle 55: Versuchsplan Versuch II

P_{DC}	Gasfluss f_{Ar} [slpm]	Ventilstellung S_{vent}	Abscheiderate b [Å/s]	Druck in der Kammer p_{kam} [mbar]	Druck in der Aggregationszone p_{Agg} [mbar]
+1	+1	+1	4,58	0,200	0,679
+1	-1	+1	0,91	0,146	0,403
+1	+1	-1	3,84	0,592	0,818
-1	+1	-1	1,49	0,592	0,802
-1	+1	-1	1,47	0,592	0,801
-1	-1	-1	0,43	0,396	0,503
+1	-1	-1	0,54	0,396	0,510
+1	+1	+1	4,53	0,201	0,681
-1	-1	+1	0,51	0,146	0,393
+1	+1	-1	3,90	0,597	0,823
+1	-1	+1	0,87	0,148	0,405
+1	-1	-1	0,59	0,401	0,514
-1	-1	+1	0,52	0,148	0,395
-1	+1	+1	2,70	0,202	0,655
-1	+1	+1	2,73	0,204	0,654
-1	-1	-1	0,42	0,402	0,509

Tabelle 56: Versuch III – Entkopplung von Druck und Gasfluss

Faktorstufe	elektrische Leistung P_{el} [kW]	Gasfluss f_{Ar} [slpm]	Druck in der Aggregationszone p_{Agg} [mbar]	Länge der Aggregationszone L_{Agg} [cm]
-1	1	2	45	45
+1	4	3	75	60

Tabelle 57: Versuchsplan Versuch III

Gasfluss f_{Ar} [slpm]	elektrische Leistung P_{el} [kW]	Druck in der Aggregationszone p_{Agg} [mbar]	Länge der Aggregationszone L_{Agg} [cm]	Abscheiderate b [Å/s]
-1	+1	+1	+1	1,06
-1	-1	+1	+1	1,29
-1	-1	+1	+1	1,14
+1	+1	+1	+1	4,35
-1	+1	+1	+1	1,27
+1	-1	+1	+1	1,74
+1	-1	+1	+1	1,76
+1	+1	+1	+1	4,37
-1	-1	-1	+1	0,57
-1	-1	-1	+1	0,57
+1	+1	-1	+1	3,24
+1	-1	-1	+1	2,04
+1	+1	-1	+1	3,16
-1	+1	-1	+1	0,93
-1	+1	-1	+1	0,92
+1	-1	-1	+1	2,01
-1	+1	+1	-1	1,69
+1	-1	+1	-1	2,72
-1	+1	+1	-1	1,65
+1	+1	+1	-1	6,50
-1	-1	+1	-1	0,77
+1	+1	+1	-1	6,54
+1	-1	+1	-1	2,67
-1	-1	+1	-1	0,76
-1	-1	-1	-1	0,99
-1	+1	-1	-1	1,79
-1	+1	-1	-1	1,78
-1	-1	-1	-1	1,04
+1	+1	-1	-1	4,88
+1	-1	-1	-1	2,92
+1	-1	-1	-1	2,81
+1	+1	-1	-1	4,87

Um die einzelnen Versuche im Versuchsplan möglichst unabhängig voneinander zu halten, kann es sinnvoll sein, die Reihenfolge ihrer Durchführung zufällig zu wählen. Um den Versuchsaufwand gering zu halten wurden die Faktoren in verschiedenen Versuchsplänen kombiniert (Tabelle 52; Tabelle 56). Um die Wirkung eines Faktors auf eine Zielgröße zu

beschreiben, wird sein Effekt verwendet [131]. Um ihn zu berechnen kombiniert man die Mittelwerte beider Stufen (Wiederholung der Messung) eines Faktors. Der Effekt der jeweiligen Faktorstufenkombination wird aus der Summer jeweiligen Mittelwerte multipliziert mit dem Vorzeichen der jeweiligen Spalte (Gleichung 63).

$$\text{Effekt} = \frac{2}{m} \sum_{i=1}^m (\text{Vorzeichen} \cdot \bar{y}_i) \quad \text{Gleichung 63}$$

Die Effekte lassen sich nun direkt miteinander vergleichen, beispielsweise in einem Diagramm. Effekte werden meist als fortlaufende Großbuchstaben abgekürzt, beginnend ab „A“. Hat man den Effekt eines Faktors berechnet, ist es wichtig, ein Maß zur Beurteilung nach „Wichtigkeit“ zu haben. Das bedeutet: Kann man den Effekt vernachlässigen, oder beeinflusst er die Zielgröße maßgeblich. Dafür nutzt man den Begriff der Signifikanz. Will man die Signifikanz nutzen ist es notwendig, jeden Versuch mindestens einmal zu wiederholen, da zur Berechnung der Vertrauensbereiche die Varianz s^2 und damit die Anzahl N der Wiederholungen jeder Faktorstufenkombination herangezogen wird [138]. Multipliziert man den Effekt mit der Standardabweichung s des gesamten Versuchs erhält man den sogenannten standardisierten Effekt $s_{\bar{d}}$.

$$s_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{4}{N} s^2} \quad \text{Gleichung 64}$$

Der standardisierte Effekt wird nun mit den Vertrauensbereichen (Tabelle 58) verglichen. Diese werden aus der Student-Verteilung und dem Freiheitsgrad $f = n-1$ berechnet.

Tabelle 58: Einordnung der Effekte nach Signifikanz

Effekt x verglichen mit Vertrauensbereich	Bedeutung
$x \leq 95\%$	nicht signifikant
$95\% < x \leq 99\%$	indifferent, mehr Versuche nötig
$99\% < x \leq 99,9\%$	signifikant
$x > 99,9\%$	hochsignifikant

Eine Interaktion zwischen Faktoren, auch als Wechselwirkung bezeichnet, bedeutet, „dass der Effekt des einen Faktors davon abhängt, welchen Wert der andere Faktor hat“ [131]. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass man zwei Faktoren, zwischen denen eine Wechselwirkung besteht, immer gemeinsam betrachten muss, um eine Zielgröße zu

optimieren. Ist allerdings die Wechselwirkung nicht signifikant, sind die Faktoren unabhängig. Versuche mit einer Realisierung von $n = 1$ lassen keine Berechnung der Signifikanz zu. Auch wenn die Standardabweichung zu gering ist (damit werden zu viele Effekte signifikant) und es sehr viele Wechselwirkungen gibt, muss die Signifikanz auf andere Weise berechnet werden. Dieses Vorgehen wird als Pooling bezeichnet. Zuerst ermittelt man die zufälligen Effekte, d.h. die Effekte (absolute Werte), welche im Wahrscheinlichkeitsnetz auf einer Geraden liegen. Die Anzahl dieser Effekte entspricht dem Freiheitsgrad f . Man erhält man die Standardabweichung aus der Varianz und damit analog zu mehrstufigen Versuchen die Signifikanz des Effektes (Gleichung 65).

$$\sigma^2 = \frac{1}{n - 1} \sum_{\text{zufällige Effekte}} (\text{Effekte})^2$$

Gleichung 65

8.6 Statistische Auswertung der Größenverteilung der Silber-Nanopartikel

Die Effekte von Faktoren auf die Partikelgröße sowie deren Verteilung wurden ebenfalls mittels der statistischen Versuchsplanung untersucht.

Tabelle 59: Beschichtungsparameter der Faktorstufen

Faktorstufe	elektrische Leistung P_{el} [kW]	Gasfluss f_{Ar} [slpm]	Druck in der Aggregationszone p_{Agg} [mbar]
-1	1	2	40
+1	4	4	70

Die Aufnahmen, welche mit dem Rasterelektronenmikroskop (FEI Tecnai T20, FEI) gemacht wurden, konnten mittels einer Software zur Bildbearbeitung hinsichtlich der Partikelgröße analysiert werden [192]. Dabei wird das Bild in Graustufen skaliert. Anhand des Kontrastes zwischen Partikel und Hintergrund kann dessen Durchmesser bestimmt werden. Die Ergebnisse werden als Histogramme graphisch dargestellt. Aus den gemessenen Verteilungen wurde der gewichtete arithmetische Mittelwert \bar{d}_w des Durchmessers berechnet (Gleichung 66).

$$\bar{d}_w = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \text{Gleichung 66}$$

Als Maß für die Breite der Größenverteilung wurde die gewichtete Standardabweichung

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d}_w)^2}{(n-1)}} \text{ berechnet.}$$

Tabelle 60: Versuchsplan zur statistischen Auswertung der Partikelgröße

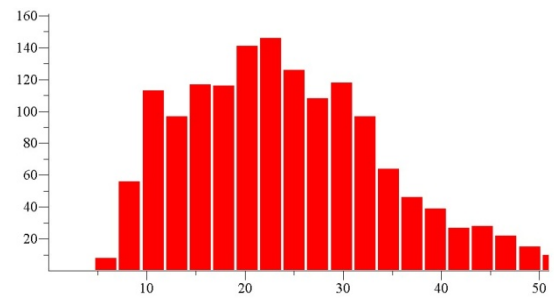
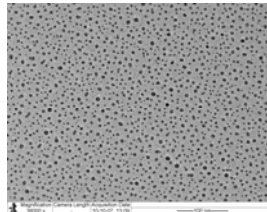
elektrische Leistung P_{el} [kW]	Gasfluss f_{Ar} [slpm]	Druck in der Aggregationszone p_{Agg} [mbar]	Mittlere Partikelgröße \bar{d}_w [nm]	Verteilungsbreite s_d [nm]
+1	+1	+1	7,97	0,52
-1	-1	+1	2,14	0,63
-1	+1	+1	3,49	0,18
+1	-1	-1	3,71	0,2
+1	-1	+1	3,42	0,32
+1	+1	-1	11,03	1,59
-1	+1	-1	7,59	0,76
-1	-1	-1	3,28	0,27

Tabelle 61: Ergebnisse der Größenmessung anhand von TEM-AufnahmenKombination der
Faktorstufen

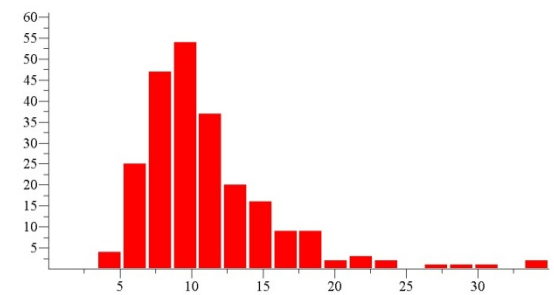
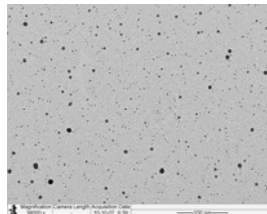
TEM - Aufnahme

Histogramm (Abszisse: Umfang in nm;
Ordinate: Anzahl der Partikel)

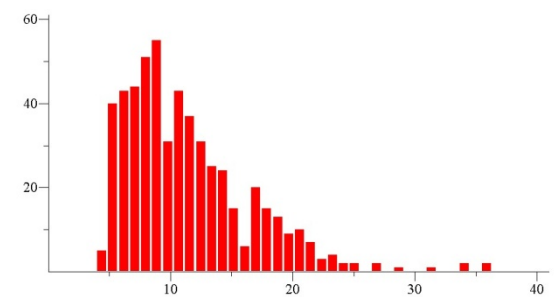
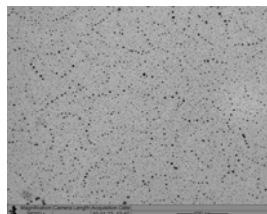
P_{DC} [kW]	f_{Ar} [slpm]	p_{Agg} [Pa]
+1	+1	+1



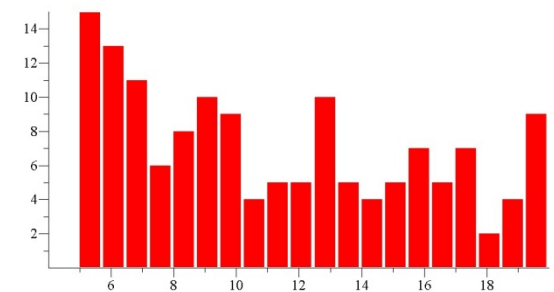
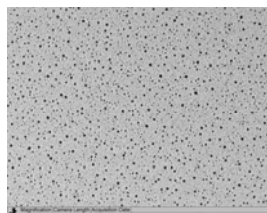
P_{DC} [kW]	f_{Ar} [slpm]	p_{Agg} [Pa]
-1	-1	+1



P_{DC} [kW]	f_{Ar} [slpm]	p_{Agg} [Pa]
-1	+1	+1



P_{DC} [kW]	f_{Ar} [slpm]	p_{Agg} [Pa]
+1	-1	-1

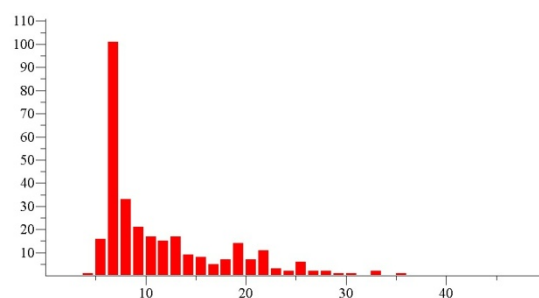
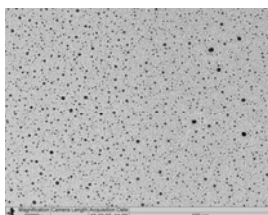


Kombination der
Faktorstufen

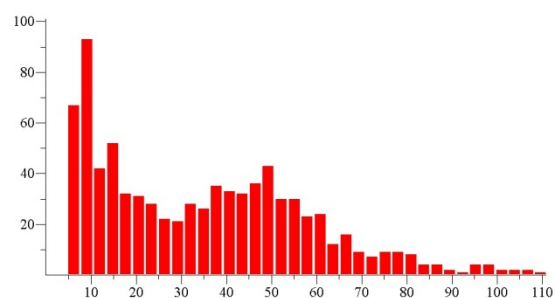
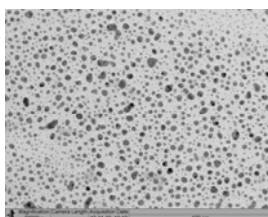
TEM - Aufnahme

Histogramm (Abszisse: Umfang in nm;
Ordinate: Anzahl der Partikel)

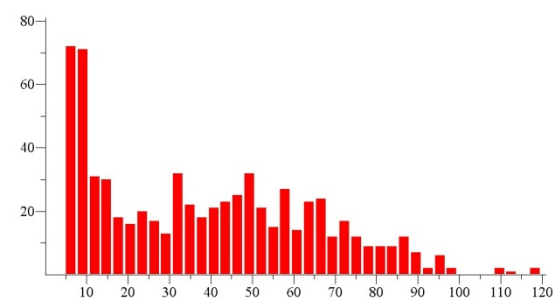
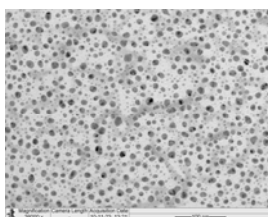
P_{DC} [kW]	f_{Ar} [slpm]	p_{Agg} [Pa]
+1	-1	+1



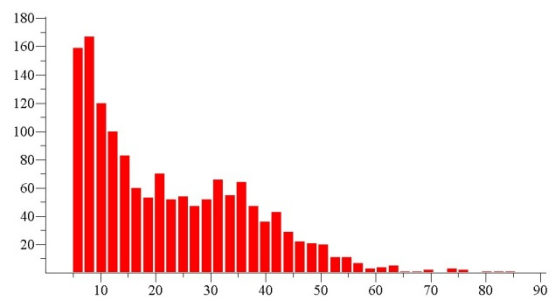
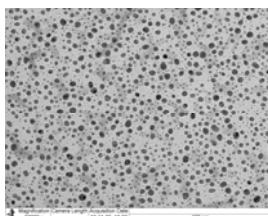
P_{DC} [kW]	f_{Ar} [slpm]	p_{Agg} [Pa]
+1	+1	-1



P_{DC} [kW]	f_{Ar} [slpm]	p_{Agg} [Pa]
-1	+1	-1



P_{DC} [kW]	f_{Ar} [slpm]	p_{Agg} [Pa]
-1	-1	-1



8.7 Messwerte zur Charakterisierung der Gasflusssputterquelle

Die Werte für Spannung und Stromstärke konnten direkt an der Spannungsversorgung der GFS abgelesen werden. Nachfolgend sind die U/I-Diagramme dargestellt.

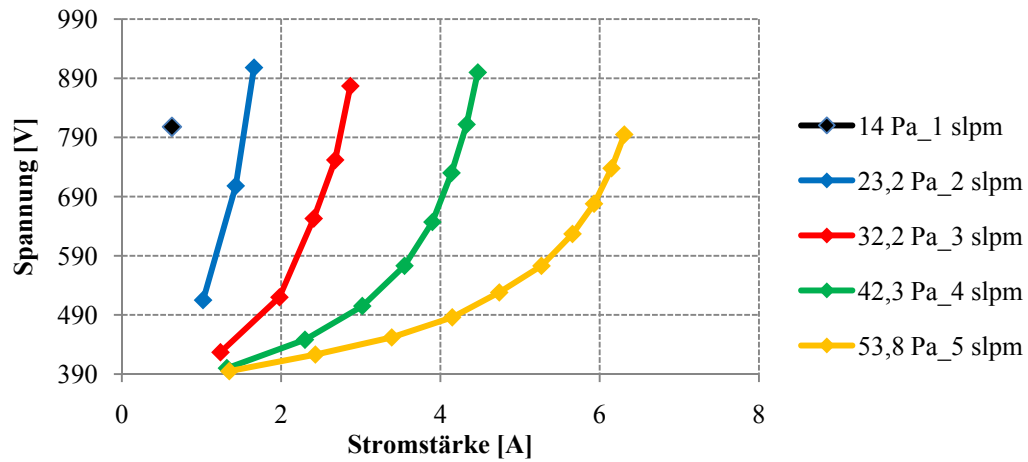


Abbildung 121: U/I-Diagramm der GFS mit Silber-Targets (Blendenöffnung 12mm)

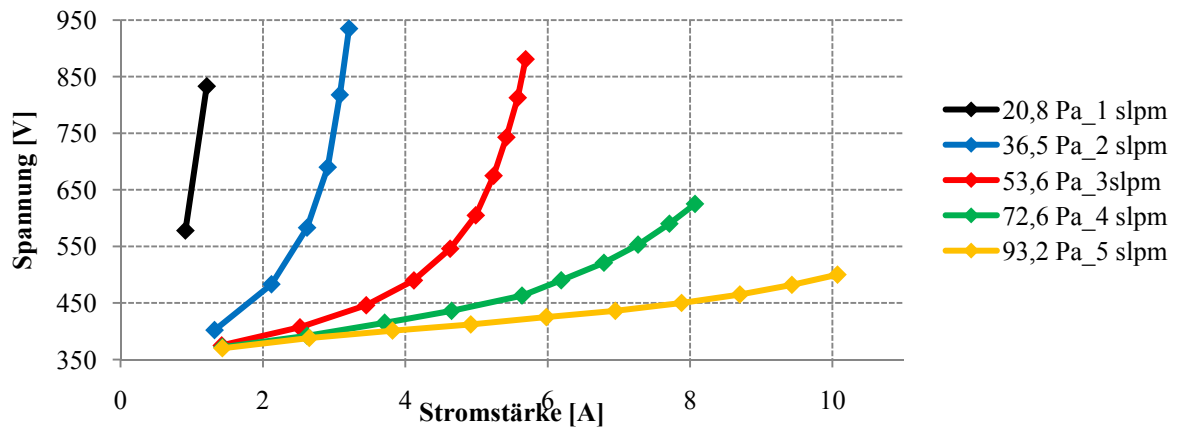


Abbildung 122: U/I-Diagramm der GFS mit Silber-Targets (Blendenöffnung 6 mm)

8.8 Abscheideraten der Linearquelle

Die Schichtdicke der Plasmapolymer-Filme wurde mittels Ellipsometrie bestimmt. Dafür wurden die optischen Konstanten Brechungsindex n und Absorptionskoeffizient k aus Transmissions- und Reflexionsspektren berechnet. Diese wurde im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 900 nm aufgenommen.

Tabelle 62: berechnete Brechzahlen n der Plasmapolymer-Schichten ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

Elektrische Leistung [W]	Druck im Plasmaraum p [Pa]	Argon-Fluss f_{Ar} [sccm]	n (Isopren)	n (MMA)	n (Styrol)
200	4	40	1,565	1,501	1,677
200	12	40	1,565	1,501	1,713
200	4	100	1,565	1,501	1,688
200	12	100	1,565	1,501	1,656
20	4	40	1,533	1,508	1,63
20	12	40	1,533	1,508	1,655
20	4	100	1,561	1,501	1,655
20	12	100	1,561	1,508	1,664

8.9 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie der Plasmapolymerschichten

Um die Alterung der Schichten zu untersuchen, wurde Messungen des Kontaktwinkels von Wasser direkt nach der Beschichtung und nach 10tägiger Lagerung an Atmosphäre vorgenommen (Tabelle 63).

Tabelle 63: Vergleich der Kontaktwinkel α von neuen und 10 Tage alten Schichten

eff. elektr. Leistung P_{el} [W]	Druck p_{Lq} [Pa]	Argonfluss f_{Ar} [sccm]	Monomerfluss f_{Mo} [sccm]	α_{neu} [°]	α_{10d} [°]	$\alpha_{neu} - \alpha_{10d}$ [°]	Fehler [°]
Styrol							
50	10	60	10	92,56	93,83	-1,26	6,47
10	10	60	10	93,45	85,52	7,93	1,95
100	10	60	10	87,99	86,90	1,09	1,16
100	10	60	10	88,39	85,02	3,37	2,62
200	10	60	10	71,73	73,77	-2,04	1,76
Methylmethacrylat							
20	4	100	10	76,51	78,03	-1,51	1,79
20	15	100	10	78,38	80,01	-1,64	1,99
20	15	40	10	79,61	77,93	1,68	2,57
20	4	40	10	81,62	83,07	-1,45	1,51
Methylmethacrylat							
200	10	60	10	80,26	81,66	-1,40	2,10
10	10	60	10	75,95	78,93	-2,98	1,34
50	10	60	10	75,36	78,69	-3,33	0,71
2,5	10	60	10	73,46	78,25	-4,79	1,75
100	10	60	10	82,06	85,12	-3,06	0,38
Isopren							
200	10	60	10	93,85	95,50	-1,65	
10	10	60	10	92,85	90,92	1,93	1,15
50	10	60	10	64,80			0,81
2,5	10	60	10	91,21	93,90	-2,69	0,71
100	10	60	10	93,71	94,33	-0,62	0,63

Tabelle 64: Vergleich der Wasser-Kontaktwinkel α und der Oberflächenenergie von Isopren-Polymerschichten

Bezeichnung	Kontaktwinkel α (Wasser) [°]	Fehler [°]	Oberflächenenergie γ [mN/m ²]	polarer Anteil [mN/m ²]
C	84,4	0,7	43,84	0,03
A	83,9	0,9	43,12	0,01
D	83,6	0,8	43,12	0,03
B	89,4	1,3	41,33	0,09
G	88,9	0,2	39,46	0,1
E	88,7	0,1	40,33	0,15
H	92,0	0,5	40,1	0,14
F	84,1	0,5	38,2	0,29
L	88,4	1,4	40,48	0,21
K	74,2	0,6	42,28	0,1

Tabelle 65: Vergleich der Wasser-Kontaktwinkel α und der Oberflächenenergie von Styrol-Polymerschichten

Bezeichnung	Kontaktwinkel α (Wasser) [°]	Fehler [°]	Oberflächenenergie γ [mN/m ²]	polarer Anteil [mN/m ²]
C	32,2	0,5	50,85	5,24
A	29,5	0,1	46,02	6,35
D	14,4	0,9	50,2	5,15
B	32,6	0,3	50,58	3,1
G	90,1	0,1	45,73	0,27
E	90,9	1,9	45,32	0,07
H	86,7	0,6	45,22	0,02
F	90,3	0,5	45,17	0,21

Tabelle 66: Vergleich der Wasser-Kontaktwinkel α und der Oberflächenenergie von MMA-Polymerschichten

Bezeichnung	Kontaktwinkel α (Wasser) [°]	Fehler [°]	Oberflächenenergie γ [mN/m ²]	polarer Anteil [mN/m ²]
C	72,5	3,3	42,15	0,46
A	73,8	2,1	42,6	0,23
D	72,3	0,7	42,58	0,28
B	79,5	0,7	42,5	0,13
G	75,6	0,7	41,29	0,001
E	73,9	0,4	40,76	0,05
H	71,5	0,7	40,39	0,16
F	74,2	0,6	41,02	0,03
N	77,6	0,7	41,05	0,15
M	75,0	2,0	42,27	0,27

8.10 Messplätze zur elektrischen Charakterisierung der leitfähigen Polymerkomposite

Perkulationsverhalten

Damit die Perkolationsschwelle *in situ* während der Beschichtung bestimmt werden kann, musste der Messaufbau in der Vakuumkammer installiert werden. Aufgrund des beweglichen Probenhalters konnten die Proben nur über Schleifkontakte und einer Vakuumdurchführung mit dem Messgerät (AMPROBE 38XR-A, Beha-Amprobe GmbH) außerhalb der Kammer kontaktiert werden (Abbildung 123).

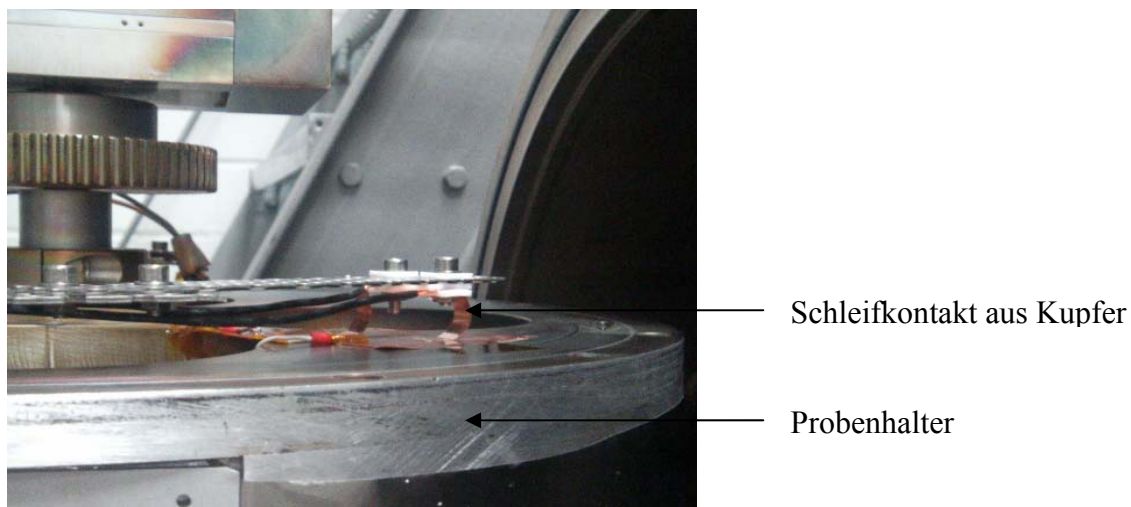


Abbildung 123: Schleifkontakte auf dem beweglichen Probenhalter der LB Nano

Dehnungsmessung

Die Sensorstruktur wird in eine Zugapparatur geklebt und mit einem Präzisionsmultimeter (KEITHLEY 237, Keithley Instruments) elektrisch verbunden. Die Zugapparatur ist ein Teil eines x-y-z-Tisches, welcher zum Feinjustieren (Schrittweite $0,33\ \mu\text{m}$) von Proben verwendet wird. Das Messgerät ist über GPIB mit einem Rechner verbunden. Ein Programm nimmt die Spannung und den Strom im Sekundentakt auf. Mittels der Mikrometerschraube kann die Sensorstruktur um ein Vielfaches von $10\ \mu\text{m}$ gedehnt werden. Die daraus resultierende Widerstandsänderung wird von dem Programm aufgezeichnet (Abbildung 124).

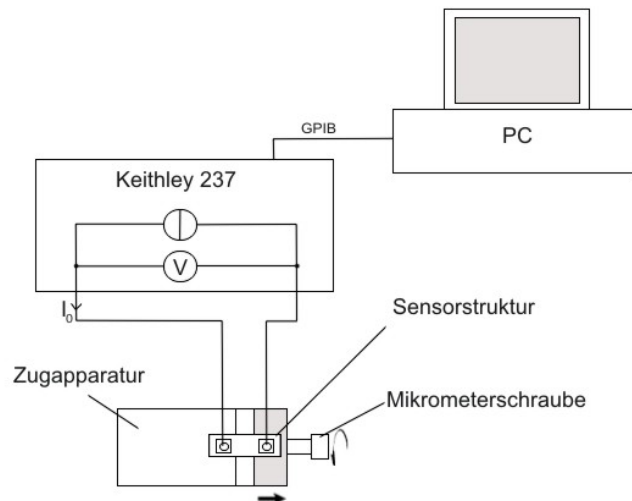


Abbildung 124: Prinzipskizze des Dehnungsmessplatzes

Gassensormessplatz

Der Messplatz (Abbildung 125) besteht im Wesentlichen aus einem Edelstahlrohr (KF 25). An dieses ist eine elektrische Durchführung angeflanscht, welche die Probe enthält und die elektrische Durchführung zum Messgerät realisiert. Auf der rechten Seite Rohres befinden sich die Zufuhr des Gasgemischs und eine Verbindung zu einer Membranvakuumpumpe (MPC 105 E, Ilmvac GmbH). Als Maß der Quellung unter Aufnahme des Lösungsmittels dient der Anstieg in einem Widerstands-Zeit-Diagramm. Dieses wird mit einem Amperemeter (KEITHLEY 6487 PICOAMMETER, Keithley Instruments) aufgezeichnet und an einen Messplatzrechner weitergeleitet. Gleichzeitig kann auch die Temperatur mittels eines Multimeters (AMPROBE 38XR-A, Beha-Amprobe GmbH) aufgenommen werden. Das für das Quellen verantwortliche Lösungsmittel wird in einen Silikonschlauch über eine Kanüle eingebracht und in einem kleinen Metallbehälter verdampft. Es gelangt dann über Ventil V 2 und eine Rohrleitung in das T-Stück. Dazu kann ein Transport- und Schutzgas (Stickstoff) über Ventil V 1 zugeschaltet werden. Der Fluss des Gases kann über ein Durchflussmanometer abgelesen werden. Die Regelung geschieht über ein Nadelventil (Ventil V 1). Der Aufbau kann komplett oder partiell mittels einer Heizplatte auf eine gewünschte Temperatur eingestellt werden. Mittels der Vakuumpumpe kann das T-Stück unter Vakuum gesetzt (Ventil V 3) und anschließend durch den Stickstoff eine inerte Atmosphäre erzeugt werden, um den Sensor unter reproduzierbaren Bedingungen zu konditionieren.

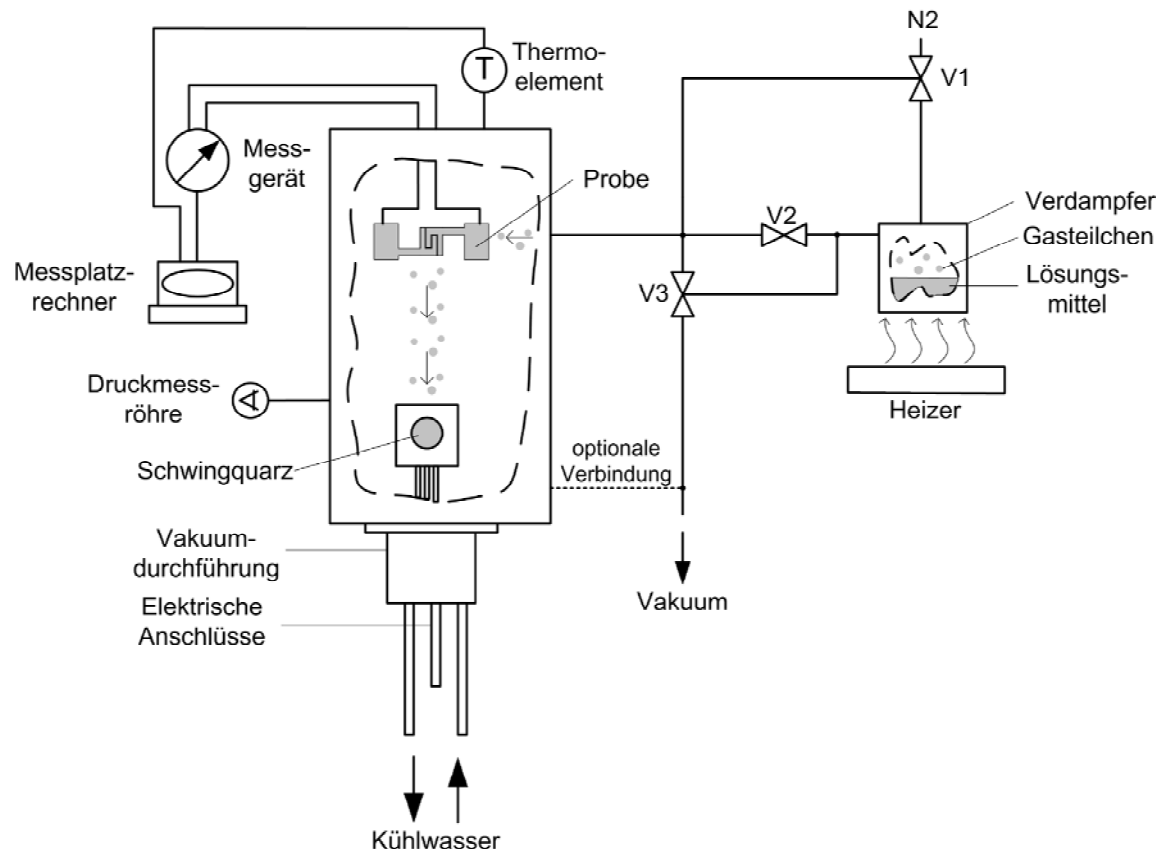


Abbildung 125: Prinzipskizze Lösungsmitteldetektion

Die Eigenschaften des aufgebauten Versuchszustandes lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Verwendung verschiedener Gase und Flüssigkeiten, einzeln oder kombiniert
- Einstellung der Temperatur für Aufbau (bis 100 °C), Verdampfer (bis 200°C) und Schwingquarz (bis 100°C)
- Einlass eines Trägergases direkt in Flüssigkeiten des Verdampfers (Glaskolben, 500ml)
- Grundvakuum: 10 mbar, separat für Verdampfer und Messstand
- Betriebsmodus: Fluten des Messstandes oder kontinuierlicher Fluss mittels optionaler Verbindung, bei letzterem Fluss einstellbar über eine Blende vor der Pumpe
- Probenaufnahme für Substrate bis 20x50mm, erweiterbar durch Verwendung größerer Vakuumbauteile
- kapazitive Druckmessung gasartunabhängig im Bereich 0,001..1 bar

8.11 Elektrische Eigenschaften der leitfähigen Polymerkomposite

Tabelle 67: spezifischer Widerstand der Silberschichten nach 20 min an Atmosphäre (fett dargestellte ist der Mittelwert)

Beschichtungszeit [s]	Widerstand [Ω/cm^2]					Fehler [Ω/cm^2]	rel. Fehler [%]
5	80600	2550	32100	152600	66963	49637	74,1
9	35300	60000	17000		37433	15044	40,2
10	40000	422000	42900	92800	149425	136287	91,2
12	50	441	654		381	221	57,9
20	10	20	29	20	20	4,9	24,4
30	8,0	9,0	9,7	1,6	7,1	3,5	48,9
50	1,4	1,2	1,5	1,3	1,3	0,1	9,8
100	0,4	0,2	0,2	0,6	0,3	0,1	40,7
240	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	27,2

Tabelle 68: spezifischer Widerstand der Silberschichten nach 300 min an Atmosphäre (fett dargestellte ist der Mittelwert)

Beschichtungszeit [s]	Widerstand [Ω/cm^2]					Fehler [Ω/cm^2]	rel. Fehler [%]
15	538,0	481,0	370,0	764,0	538,3	212,9	39,6
20	27,2	23,9	23,2	28,2	25,6	2,1	8,1
30	11,6	12,4	13,9	15,0	13,2	1,4	10,8
50	3,3	3,6	3,3	2,0	3,1	0,5	16,3
100	0,9	0,6	0,7	0,9	0,8	0,1	14,2
240	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,0	15,4

Tabelle 69: spezifischer Widerstand der Silberschichten nach 1200 min an Atmosphäre (fett dargestellte ist der Mittelwert)

Beschichtungszeit [s]	Widerstand [Ω/cm^2]					Fehler [Ω/cm^2]	rel. Fehler [%]
15	1265,0	1688,0	3410,0	253,0	1654,0	1111,3	67,2
20	34,1	24,6	96,7	19,8	43,8	28,0	63,8
30	15,5	19,7	18,6	17,3	17,8	0,8	4,6
50	2,9	9,1	9,1	2,1	5,8	3,3	57,6
100	1,3	0,9	1,3	1,0	1,1	0,2	18,8
240	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,0	6,1

9 Literaturverzeichnis

1. Reibold, M. *et al.* Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* **444**, 286 (2006).
2. G.E.I.Kramer&Hofmann. PATselect - PATENT-Datenbank. 2011.
3. Nanoscience and Nanotechnologies. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering. 2004. Plymouth, LatimerTrend Ltd.
4. Koh, S., Leisch, J., Toney, M. F. & Strasser, P. Structure-Activity-Stability Relationships of PtCo Alloy Electrocatalysts in Gas-Diffusion Electrode Layers. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 3744-3752 (2007).
5. Erhardt, D. Materials conservation: Not-so-new technology. *Nat Mater* **2**, 509-510 (2003).
6. M.K.Akkapeddi. Delamination-Resistant, Barrier Polymaide Compositions for 3-Layer PET Beverage Bottles. Honeywell Int.Inc. (0009976 A1). 2005. United States.
7. J.-P.Lin. Method of Fabrication Nano-Silver Fibers. Taiwan Textile Institute. (0202382). 2006. United States.
8. Ebbesen, T. W. & Ajayan, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **358**, 220-222 (1992).
9. Huang, Y. J., Chung, T. C., Wang, C. H. & Hsieh, T. E. Characterizations of AgInSbTe and Its Nanocomposite Thin Films for Phase-Change Memory Applications. *Journal of The Electrochemical Society* **157**, 113-118 (2010).
10. Oelhafen, P. & Schöler, A. Nanostructured materials for solar energy conversion. *Solar Energy* **79**, 110-121 (2005).
11. Iwaki, T., Covington, J. A., Udrea, F. & Gardner, J. W. Identification and quantification of different vapours using a single polymer chemoresistor and the novel dual transient temperature modulation technique. *Sensors and Actuators B-Chemical* **141**, 370-380 (2009).

12. Nocke, A., Wolf, M., Budzier, H., Arndt, K. F. & Gerlach, G. Dielectrophoretic alignment of polymer compounds for thermal sensing. *Sensors and Actuators A: Physical* **156**, 164-170 (2009).
13. Ramesh, G. V., Porel, S. & Radhakrishnan, T. P. Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2646-2656 (2009).
14. Li, Z., Luo, G., Wei, F. & Huang, Y. Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties. *Composites Science and Technology* **66**, 1022-1029 (2006).
15. Daniel, A., Le Pen, C., Archambeau, C. & Reniers, F. Use of a PECVD-PVD process for the deposition of copper containing organosilicon thin films on steel. *Applied Surface Science* **256**, 82-85 (2009).
16. Kay, E., Dilks, A. & Hetzler, U. Incorporation of Metals into Fluoropolymer Films Synthesized by Plasma Techniques. **12**, 1393-1398 (1978).
17. Fedoruk, G. G., Sagaidak, D. I., Misevich, A. V. & Pochtenny, A. E. Electrical and gas sensing properties of copper phthalocyanine polymer composites. *Sensors and Actuators B-Chemical* **48**, 351-355 (1998).
18. Schurmann, U., Hartung, W., Takele, H., Zaporajtchenko, V. & Faupel, F. Controlled syntheses of Ag-polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources. *Nanotechnology* **16**, 1078-1082 (2005).
19. Biederman, H., Stelmashuk, V., Kholodkov, I., Choukourov, A. & SlavinskáD. RF sputtering of hydrocarbon polymers and their derivatives. *Surface and Coatings Technology* **174-175**, 27-32 (2009).
20. Schurmann, U., Takele, H., Zaporajtchenko, V. & Faupel, F. Optical and electrical properties of polymer metal nanocomposites prepared by magnetron co-sputtering. *Thin Solid Films* **515**, 801-804 (2006).
21. Heilmann, A., Werner, J. & Hopfe, V. Optical-Properties of Plasma Polymer-Films with Encapsulated Silver Particles. *Zeitschrift fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **26**, 39-41 (1993).
22. Heilmann, A., Werner, J., Stenzel, O. & Homilius, F. Changes of the Optical and Electrical-Properties of Plasma Polymer-Metal Composite Films During Thermal Annealing. *Thin Solid Films* **246**, 77-85 (1994).

23. Heilmann, A. *et al.* Microstructure and optical properties of plasmapolymer thin films with embedded silver nanoparticles. *Thin Solid Films* **270**, 103-108 (1995).
24. Heilmann, A., Muller, A. D., Werner, J. & Muller, F. Electron beam initiated oxidation and coalescence of metal particles embedded in a plasma-polymer thin film matrix. *Thin Solid Films* **270**, 351-355 (1995).
25. Heilmann, A., Muller, A. D. & Werner, J. Size and shape manipulation of silver and indium small particles by electron-beam irradiation. *Surface Review and Letters* **3**, 1113-1119 (1996).
26. Heilmann, A., Werner, J., Kelly, M., Holloway, B. & Kay, E. XPS depth profiles and optical properties of plasma polymer multilayers with embedded metal particles. *Applied Surface Science* **115**, 365-376 (1997).
27. Heilmann, A., Quinten, M. & Werner, J. Optical response of thin plasma-polymer films with non-spherical silver nanoparticles. *European Physical Journal B* **3**, 455-461 (1998).
28. Heilmann, A. & Werner, J. In situ observation of microstructural changes of embedded silver particles. *Thin Solid Films* **317**, 21-26 (1998).
29. Werner, J., Heilmann, A. & Mueller, F. Electron-Beam-Induced Coalescence in Plasma Polymer Silver Composite Films. *Applied Physics Letters* **66**, 3436-3438 (1995).
30. Heilmann, A., Werner, J., Stenzel, O. & Homilius, F. Changes of the Optical and Electrical-Properties of Plasma Polymer-Metal Composite Films During Thermal Annealing. *Thin Solid Films* **246**, 77-85 (1994).
31. W.H.Kegel *Plasmaphysik - Eine Einführung*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (1998).
32. Y.P.Raizer *Gas Discharge Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1997).
33. H.Yasuda *Plasmapolymerization*. Academic Press, Inc., Orlando (1985).
34. M.A.Liebermann & A.Michael *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, Inc., New York (1994).
35. Archer, N. J. The plasma-assisted chemical vapour deposition of TiC, TiN and TiC_xN_{1-x}. *Thin Solid Films* **80**, 221-225 (1981).

36. Padture, N. P., Gell, M. & Jordan, E. H. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. *Science* **296**, 280-284 (2002).
37. Masi-Marcin, J. T. & Gupta, D. K. Protective coatings in the gas turbine engine. *Surface and Coatings Technology* **68-69**, 1-9 (1994).
38. Haefer R.A. *Oberflächen- und Dünnschicht- Technologie I. Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag GmbH, (1987).
39. Gehman, B. L. *et al.* Influence of manufacturing process of indium tin oxide sputtering targets on sputtering behavior. *Thin Solid Films* **220**, 333-336 (1992).
40. Chung, C. H. *et al.* Radio frequency magnetron sputter-deposited indium tin oxide for use as a cathode in transparent organic light-emitting diode. *Thin Solid Films* **491**, 294-297 (2005).
41. Ohana, T., Nakamura, T., Suzuki, M., Tanaka, A. & Koga, Y. Tribological properties and characterization of DLC films deposited by pulsed bias CVD. *Diamond and Related Materials* **13**, 1500-1504 (2004).
42. ZajickováL., BursikováV. & Janca, J. Protection coatings for polycarbonates based on PECVD from organosilicon feeds. *Vacuum* **50**, 19-21 (2005).
43. Fahlteich, J., Fahland, M., Sch÷nberger, W. & Schiller, N. Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates. *Thin Solid Films* **517**, 3075-3080 (2009).
44. Rech, B. *et al.* Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells. *Thin Solid Films* **427**, 157-165 (2003).
45. Sigmund, P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Physical Review* **184**, 383-416 (1969).
46. Blank, P. & Wittmaack, K. Energy and Fluence Dependence of the Sputtering Yield of Silicon Bombarded with Argon and Xenon. *Journal of Applied Physics* **50**, 1519-1528 (1979).
47. J.E.Mahan *Physikcal Vapor Deposition of Thin Films*. John Wiley&Sons New York, (2000).
48. Matsunami, N. *et al.* Energy-Dependence of the Ion-Induced Sputtering Yields of Monatomic Solids. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **31**, 1-80 (1984).

49. Carter, G. The physics and applications of ion beam erosion. *Journal of Physics D-Applied Physics* **34**, 1-22 (2001).
50. Ishii, K. High-Rate Low Kinetic-Energy Gas-Flow-Sputtering System. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **7**, 256-258 (1989).
51. Birkholz, M., Albers, U. & Jung, T. Nanocomposite layers of ceramic oxides and metals prepared by reactive gas-flow sputtering. *Surface & Coatings Technology* **179**, 279-285 (2004).
52. Ishii, K., Amano, K. & Hamakake, H. Hollow cathode sputtering cluster source for low energy deposition: Deposition of Fe small clusters. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **17**, 310-313 (1999).
53. Jung, T. & Westphal, A. High rate deposition of alumina films by reactive gas flow sputtering. *Surface and Coatings Technology* **59**, 171-176 (1993).
54. Helm, H., Howorka, F. & Pahl, M. Cathode Fall in A Cylindrical Hollow Cathode. *Zeitschrift fur Naturforschung Part A-Astrophysik Physik und Physikalische Chemie A* **27**, 1417-1425 (1972).
55. Sturges, D. J. & Oskam, H. J. A Qualitative Theory of Medium Pressure Hollow Cathode Effect. *Physica* **37**, 457-466 (1967).
56. Chen F.F. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. New York (1984).
57. Huang, F. Y. & Kushner, M. J. Shapes of agglomerates in plasma etching reactors. *Journal of Applied Physics* **81**, 5960-5965 (1997).
58. Samsonov, D. & Goree, J. Particle growth in a sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **17**, 2835-2840 (1999).
59. Binns, C. Nanoclusters deposited on surfaces. *Surface Science Reports* **44**, 1-49 (2001).
60. Schmittgens R., Wolf M. & Schultheiss E. A Versatile System for LArge Area Coating of Nanicomposite Thin Films. *Plasma Process. Polym.* **6**, 912-916 (2009).
61. Jancar, J. The Thickness Dependence of Elastic Modulus of Organosilane Interphases. *Polymer Composites* **29**, 1372-1377 (2008).

62. Bousquet, A. *et al.* Comparison of structure and mechanical properties of SiO₂-like films deposited in O₂/HMDSO pulsed and continuous plasmas. *Surface & Coatings Technology* **200**, 6517-6521 (2006).
63. Vanooij, W. J., Surman, D. & Yasuda, H. K. Plasma-Polymerized Coatings of Trimethylsilane Deposited on Cold-Rolled Steel Substrates .2. Effect of Deposition Conditions on Corrosion Performance. *Progress in Organic Coatings* **25**, 319-337 (1995).
64. Airoudj, A., Debarnot, D., Beche, B. & Poncin-Epaillard, F. New sensitive layer based on pulsed plasma-polymerized aniline for integrated optical ammonia sensor. *Analitica Chimica Acta* **626**, 44-52 (2008).
65. Forch, R. *et al.* Recent and expected roles of plasma-polymerized films for biomedical applications. *Chemical Vapor Deposition* **13**, 280-294 (2007).
66. Nelea, V., Holvoet, S., Turgeon, S. & Mantovani, D. Deposition of fluorocarbon thin films on outer and inner surfaces of stainless steel mini-tubes by pulsed plasma polymerization for stents. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 225208+09 (2009).
67. Cruz, G. J., Morales, J. & Olayo, R. Films obtained by plasma polymerization of pyrrole. *Thin Solid Films* **342**, 119-126 (1999).
68. N.Morosoff *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*. R.d'Agostino (ed.) (Academic Press San Diego, 1990).
69. Okubo, M., Saeki, N. & Yamamoto, T. Development of functional sportswear for controlling moisture and odor prepared by atmospheric pressure nonthermal plasma graft polymerization induced by RF glow discharge. *Journal of Electrostatics* **66**, 381-387 (2008).
70. Kobayashi, H., Bell, A. T. & Shen, M. Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated-Hydrocarbons. *Macromolecules* **7**, 277-283 (1974).
71. Fujita, T. & Matsumoto, O. Deposition of Carbonaceous Films Using ECR-Plasma Apparatus Deposition of Colorless, Transparent and Semiconducting Film from Methane Plasma. *Journal of the Electrochemical Society* **136**, 2624-2629 (1989).
72. Fujita, T., Inagaki, C., Uyama, H. & Matsumoto, O. Deposition Scheme of Transparent and Semiconducting Polymer-Films from Methane Plasma-Prepared Using Ecr Apparatus. *Journal of the Electrochemical Society* **137**, 1645-1647 (1990).

73. Wilken, R., Holländer, A. & Behnisch, J. Surface radical analysis on plasma-treated polymers. *Surface and Coatings Technology* **116-119**, 991-995 (1999).
74. Biederman, H. & Slavinska, D. Plasma polymer films and their future prospects. *Surface & Coatings Technology* **125**, 371-376 (2000).
75. Huang, X. J. *et al.* Analysis of optical emission spectroscopy in a dual-frequency capacitively coupled CHF₃- plasma. *Physics of Plasmas* **16**, 043509+5 (2009).
76. Colgan, M. J., Meyyappan, M. & Murnick, D. E. Very high-frequency capacitively coupled argon discharges. *Plasma Sources Science & Technology* **3**, 181-189 (1994).
77. Kitajima, T., Takeo, Y., Nakano, N. & Makabe, T. Effects of frequency on the two-dimensional structure of capacitively coupled plasma in Ar. *Journal of Applied Physics* **84**, 5928-5936 (1998).
78. Godyak, V. A. & Piejak, R. B. Probe Measurements of the Space Potential in A Radio-Frequency Discharge. *Journal of Applied Physics* **68**, 3157-3162 (1990).
79. Godyak, V. A. & Piejak, R. B. Abnormally Low Electron-Energy and Heating-Mode Transition in A Low-Pressure Argon RF-Discharge at 13.56 MHz. *Physical Review Letters* **65**, 996-999 (1990).
80. Abdel-Fattah, E. & Sugai, H. Influence of excitation frequency on the electron distribution function in capacitively coupled discharges in argon and helium. *Japanese Journal of Applied Physics Part I-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **42**, 6569-6577 (2003).
81. Wertheimer, M. R. & Moisan, M. Comparison of Microwave and Lower Frequency Plasmas for Thin-Film Deposition and Etching. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **3**, 2643-2649 (1985).
82. Chabert, P. Electromagnetic effects in high-frequency capacitive discharges used for plasma processing. *Journal of Physics D-Applied Physics* **40**, 63-73 (2007).
83. Perret, A., Chabert, P., Jolly, J. & Booth, J. P. Ion energy uniformity in high-frequency capacitive discharges. *Applied Physics Letters* **86**, 021501+3 (2005).
84. Qayyum, A. *et al.* Characterization of argon plasma by use of optical emission spectroscopy and Langmuir probe measurements. *International Journal of Modern Physics B* **17**, 2749-2759 (2003).

85. Massereau-Guilbaud, V., Geraud-Grenier, I. & Plain, A. Determination of the electron temperature by optical emission spectroscopy in a 13.56 MHz dusty methane plasma: Influence of the power. *Journal of Applied Physics* **106**, 113305+7 (2009).
86. Hosono, K. *et al.* Structure and properties of plasma polymerized and 4-ethylbenzenesulfonic acid-doped polypyrrole films. *Thin Solid Films* **441**, 72-75 (2003).
87. Yasuda, H., Bumgarner, M. O., Marsh, H. C. & Morosoff, N. Plasma Polymerization of Some Organic Compounds and Properties of Polymers. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **14**, 195-224 (1976).
88. Westwood, A. R. Glow discharge polymerization--I. Rates and mechanisms of polymer formation. *European Polymer Journal* **7**, 363-375 (1971).
89. Calafat, M., Escaich, D., Clergereaux, R., Raynaud, P. & Segui, Y. Particle formation in acetylene very low-pressure high density magnetized plasmas. *Applied Physics Letters* **91**, 181502+3 (2007).
90. Hong, S., Berndt, J. & Winter, J. In-situ study of dust particle formation in Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures. *Surface & Coatings Technology* **174**, 754-757 (2003).
91. Berndt, J., Hong, S., Kovacevic, E., Stefanovic, I. & Winter, J. Dust particle formation in low pressure Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ discharges used for thin film deposition. *Vacuum* **71**, 377-390 (2003).
92. Shoji, F., Feng, Z. B., Kono, A. & Nagai, T. Spherical carbon particle growth in a methane plasma. *Applied Physics Letters* **89**, 171504+3 (2006).
93. Tibbitt, J. M., Jensen, R., Bell, A. T. & Shen, M. Model for Kinetics of Plasma Polymerization. *Macromolecules* **10**, 647-653 (1977).
94. Pereira, R. V., Miyao, Y. & Pessine, F. B. T. Optical emission spectroscopy of benzyl radicals produced in a radio-frequency plasma. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **64**, 901-905 (2006).
95. D.Stauffer *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, New York (1985).
96. Bunde, A. & Dieterich, W. Percolation in composites. *Journal of Electroceramics* **5**, 81-92 (2000).
97. Harder, H., Bunde, A. & Havlin, S. Nonlinear Response in Percolation Systems. *Journal of Physics A-Mathematical and General* **19**, 927-932 (1986).

-
98. Havlin, S. & Bunde, A. Probability Densities of Random-Walks in Random-Systems. *Physica D* **38**, 184-191 (1989).
99. Gao, D. L. & Zhan, M. S. Fabrication and Electrical Properties of CNT/PP Conductive Composites with Low Percolation Threshold by Solid State Alloying. *Polymer Composites* **31**, 1084-1090 (2010).
100. Jou, W. S., Cheng, H. Z. & Hsu, C. F. The electromagnetic shielding effectiveness of carbon nanotubes polymer composites. *Journal of Alloys and Compounds* **434**, 641-645 (2007).
101. Roldughin, V. I. & Vysotskii, V. V. Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity. *Progress in Organic Coatings* **39**, 81-100 (2000).
102. Shklovskii, B. I. & Efros, A. L. Percolation Theory and Conductivity of Highly Inhomogeneous-Media. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **117**, 401-435 (1975).
103. Davis, E. A. & Mott, N. F. Conduction in Non-Crystalline Systems .5. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors. *Philosophical Magazine* **22**, 903-922 (1970).
104. Sheng, P., Abeles, B. & Arie, Y. Hopping Conductivity in Granular Metals. *Physical Review Letters* **31**, 44-47 (1973).
105. Yosida, Y. & Oguro, I. Variable range hopping conduction in bulk samples composed of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics* **86**, 999-1003 (1999).
106. Sheng, P. Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Disordered Materials. *Physical Review B* **21**, 2180-2195 (1980).
107. Kymakis, E. & Amaratunga, G. A. J. Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films. *Journal of Applied Physics* **99**, 084302+7 (2006).
108. Rubin, Z., Sunshine, S. A., Heaney, M. B., Bloom, I. & Balberg, I. Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system. *Physical Review B* **59**, 12196-12199 (1999).
109. Balberg, I., Azulay, D., Toker, D. & Millo, O. Percolation and tunneling in composite materials. *International Journal of Modern Physics B* **18**, 2091-2121 (2004).

110. K.-F. Arndt & G. Müller *Polymercharakterisierung*. Carl Hanser Verlag, München (1996).
111. Small, P. A. Some factors affecting the solubility of polymers. *Journal of Applied Chemistry* **3**, 71-80 (1953).
112. Russell, S. P. & Weinkauf, D. H. Vapor sorption in plasma polymerized vinyl acetate and methyl methacrylate thin films. *Polymer* **42**, 2827-2836 (2001).
113. Knite, M., Teteris, V., Kiploka, A. & Kaupuzs, J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sensors and Actuators A-Physical* **110**, 142-149 (2004).
114. Dong, X. M. *et al.* Vapor-induced variation in electrical performance of carbon black/poly (methyl methacrylate) composites prepared by polymerization filling. *Carbon* **41**, 371-374 (2003).
115. Dong, X. M. *et al.* A novel sensor for organic solvent vapors based on conductive amorphous polymer composites: carbon black/poly(butyl methacrylate). *Polymer Bulletin* **50**, 99-106 (2003).
116. Li, J. R., Xu, J. R., Zhang, M. Q. & Rong, M. Z. Electrical response to organic vapor of conductive composites from amorphous polymer/carbon black prepared by polymerization filling. *Macromolecular Materials and Engineering* **288**, 103-107 (2003).
117. Knite, M., Ozols, K., Sakale, G. & Teteris, V. Polyisoprene and high structure carbon nanoparticle composite for sensing organic solvent vapours. *Sensors and Actuators B-Chemical* **126**, 209-213 (2007).
118. Fedoruk, G. G., Sagaidak, D. I., Misevich, A. V. & Pochtenny, A. E. Electrical and gas sensing properties of copper phthalocyanine polymer composites. *Sensors and Actuators B-Chemical* **48**, 351-355 (1998).
119. Choudhury, A. Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical* **138**, 318-325 (2009).
120. Kälber, T. & Jung, T. A novel low-cost process for the deposition of metallic and compound thin films on plastics. *Surface and Coatings Technology* **98**, 1116-1120 (1998).

121. Hihara, T. *et al.* Size distribution of gamma- and alpha-Fe complex clusters in Fe/Cu granular film deposited by cluster beam technique. *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 599-603 (1998).
122. Helm, H., Howorka, F. & Pahl, M. Cathode Fall in A Cylindrical Hollow Cathode. *Zeitschrift fur Naturforschung Part A-Astrophysik Physik und Physikalische Chemie A* **27**, 1417-1422 (1972).
123. H.Frey *Plasmaphysik - Plasmadiagnostik - Analytik*. VDI Verlag, Düsseldorf (1995).
124. Fujimoto, T. & Mcwhirter, R. W. P. Validity Criteria for Local Thermodynamic-Equilibrium in Plasma Spectroscopy. *Physical Review A* **42**, 6588-6601 (1990).
125. Birkholz, M., Genzel, C. & Jung, T. X-ray diffraction study on residual stress and preferred orientation in thin titanium films subjected to a high ion flux during deposition. *Journal of Applied Physics* **96**, 7202-7211 (2004).
126. Goebel, D. M., Jameson, K. K., Watkins, R. M., Katz, I. & Mikellides, I. G. Hollow cathode theory and experiment. I. Plasma characterization using fast miniature scanning probes. *Journal of Applied Physics* **98**, (2005).
127. Griem H.R *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge (1997).
128. Harilal, S. S., Bindhu, C. V., Issac, R. C., Nampoori, V. P. N. & Vallabhan, C. P. G. Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma. *Journal of Applied Physics* **82**, 2140-2146 (1997).
129. Ralchenko Yu., Kramida A.E, Reader J. & NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (Version 3.1.5). 2010. National Institute of Standards and Technology.
130. Meng, L. *et al.* In situ plasma diagnostics study of a commercial high-power hollow cathode magnetron deposition tool. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **28**, 112-118 (2010).
131. W.Kleppmann *Taschenbuch der Versuchsplanung*. Carl Hanser Verlag, München (2006).
132. Caillault, L. & Larigaldie, S. Mechanisms of a linear hollow cathode used for the production of a helium plasma sheet. *Journal of Physics D-Applied Physics* **35**, 1010-1019 (2002).

133. Xi-Ming, Z. & Yi-Kang, P. Using OES to determine electron temperature and density in low-pressure nitrogen and argon plasmas. *Plasma Sources, Science and Technology* **17**, 024002+3 (2008).
134. Xi-Ming, Z. & Yi-Kang, P. Optical Emission Spectroscopy in Low-temperature Plasmas Containing Argon and Nitrogen: Determination of the Electron Temperature and Density by the Line-ratio Method. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 403001+5 (2010).
135. Zhu, X. M., Chen, W. C., Li, J. & Pu, Y. K. Determining the electron temperature and the electron density by a simple collisional-radiative model of argon and xenon in low-pressure discharges. *Journal of Physics D-Applied Physics* **42**, 025203+8 (2009).
136. Birkholz, M., Genzel, C. & Jung, T. X-ray diffraction study on residual stress and preferred orientation in thin titanium films subjected to a high ion flux during deposition. *Journal of Applied Physics* **96**, 7202-7211 (2004).
137. Caillault, L. & Larigaldie, S. Mechanisms of a linear hollow cathode used for the production of a helium plasma sheet. *Journal of Physics D-Applied Physics* **35**, 1010-1019 (2002).
138. Xenoulis, A. C. *et al.* Ionization of clusters produced in a hollow-cathode source. *Vacuum* **51**, 357-362 (1998).
139. Aumann, T., Theirich, D. & Engemann, J. Rapid surface modification of polyethylene in microwave and r.f.-plasmas: comparative study. *Surface & Coatings Technology* **142**, 169-174 (2001).
140. Wegner, K., Piseri, P., Tafreshi, H. V. & Milani, P. Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology. *Journal of Physics D-Applied Physics* **39**, 439-459 (2006).
141. Wegner, K., Piseri, P., Tafreshi, H. V. & Milani, P. Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology. *Journal of Physics D-Applied Physics* **39**, 439-459 (2006).
142. Schmittgens, R., Schultheiss, E. & Meyer, B. Large area deposition of functional plasma polymers on polymer substrates. *Czechoslovak Journal of Physics* **56**, 1045-1050 (2006).
143. Schmittgens, R., Wolf, M. & Schultheiss, E. A Versatile System for Large Area Coating of Nanocomposite Thin Films. *Plasma Processes and Polymers* **6**, 912-916 (2009).

144. Wolf, M. *et al.* Plasma deposition of conductive polymer composites for strain sensor applications. *Procedia Chemistry* **1**, 879-882 (2009).
145. Zhu, X. M. & Pu, Y. K. A simple collisional-radiative model for low-pressure argon-oxygen mixture discharges. *Journal of Physics D-Applied Physics* **40**, 5202-5205 (2007).
146. Yanguas-Gil, A., Cotrino, J. & Gonzalez-Elipé, A. R. Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric pressure: A critical approach. *Journal of Applied Physics* **99**, 033104+6 (2006).
147. Yanguas-Gil, A., Cotrino, J. & Alves, L. L. An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges. *Journal of Physics D-Applied Physics* **38**, 1588-1598 (2005).
148. Boffard, J. B., Lin, C. C. & DeJoseph, C. A. Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics. *Journal of Physics D-Applied Physics* **37**, 143-161 (2004).
149. Nishimiya, T. *et al.* Large area VHF plasma production by a balanced power feeding method. *Thin Solid Films* **516**, 4430-4434 (2008).
150. Muta, H. *et al.* Investigation of Plasma Parameters in a VHF Plasma With Narrow Gap Under High Gaseous Pressure. *Plasma Processes and Polymers* **6**, 792-795 (2009).
151. Donnelly, V. M. Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. *Journal of Physics D-Applied Physics* **37**, 217-236 (2004).
152. Godyak, V. A. & Piejak, R. B. Abnormally Low Electron-Energy and Heating-Mode Transition in A Low-Pressure Argon Rf Discharge at 13.56 Mhz. *Physical Review Letters* **65**, 996-999 (1990).
153. Rauf, S., Bera, K. & Collins, K. Power dynamics in a low pressure capacitively coupled plasma discharge. *Plasma Sources Science & Technology* **19**, 015014+10 (2010).
154. Hollemann A.F. & Wiberg N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin (1995).
155. Ziler, I., Frost, J. E. F., ChabasseurMolyneux, V., Ford, C. J. B. & Pepper, M. Crosslinked PMMA as a high-resolution negative resist for electron beam lithography

- and applications for physics of low-dimensional structures. *Semiconductor Science and Technology* **11**, 1235-1238 (1996).
156. Retzko, I., Friedrich, J. F., Lippitz, A. & Unger, W. E. S. Chemical analysis of plasma-polymerized films: The application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **121**, 111-129 (2001).
157. Retzko, I. & Unger, W. E. S. Analysis of carbon materials by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. *Advanced Engineering Materials* **5**, 519-522 (2003).
158. Friedrich, J. *et al.* Plasma-based introduction of monosort functional groups of different type and density onto polymer surfaces. Part 2: Pulsed plasma polymerization. *Composite Interfaces* **10**, 173-223 (2003).
159. Friedrich, J. F., Retzko, I., Kuhn, G., Unger, W. E. S. & Lippitz, A. Plasma polymers with chemically defined structures in contact with metals. *Surface & Coatings Technology* **142**, 460-467 (2001).
160. Tsai, Y. M., Boerio, F. J. & Kim, D. K. Infrared spectroscopy of interphases between model rubber compounds and plasma polymerized acetylene films. *Journal of Adhesion* **55**, 151-163 (1995).
161. Schulz, U., Munzert, P. & Kaiser, N. Plasma Surface Modification of PMMA for Optical Applications. *Journal of Adhesion Science and Technology* **24**, 1283-1289 (2010).
162. Meichsner, J., Nitschke, M., Rochotzki, R. & Zeuner, M. Fundamental Investigations in Plasma Modification of Polymers. *Surface & Coatings Technology* **74-5**, 227-231 (1995).
163. Kasih, T. P., Kuroda, S. & Kubota, H. Poly(methyl methacrylate) films deposited via non-equilibrium atmospheric pressure plasma polymerization using argon as working gas. *Plasma Processes and Polymers* **4**, 648-653 (2007).
164. De Geyter, N. *et al.* Deposition of polymethyl methacrylate on polypropylene substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Progress in Organic Coatings* **64**, 230-237 (2009).
165. S.Hauptmann *Organische Chemie*. Dt. Verl. für Grundstoffind., Leipzig (1991).

166. A.J.Choudhury *et al.* Studies of physical and chemical properties of styrene-based plasma polymer films deposited by radiofrequency Ar/styrene glow discharge. *Progress in Organic Coatings* in press. (2011).
167. Leggett, G. J., Ratner, B. D. & Vickerman, J. C. Characterization of Plasma-Deposited Styrene Films by Xps and Static Sims. *Surface and Interface Analysis* **23**, 22-28 (1995).
168. Beake, B. D., Zheng, S. & Alexander, M. R. Nanoindentation testing of plasma-polymerised hexane films. *Journal of Materials Science* **37**, 3821-3826 (2002).
169. Bae, I. S., Jung, C. K., Cho, S. J., Song, Y. H. & Boo, J. H. Characterization of organic polymer thin films deposited using the PECVD method. *Journal of the Korean Physical Society* **50**, 1854-1857 (2007).
170. Trivedi, R. & Cech, V. Mechanical properties of plasma polymer film evaluated by conventional and alternative nanoindentation techniques. *Surface and Coatings Technology* **205**, 286-289 (2010).
171. Manian, H., Yang, L. & van Ooij, W. J. Plasma polymer coated pigments for slow release in organic coatings. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **228**, 372-376 (2004).
172. Miyake, K., Satomi, N. & Sasaki, S. Elastic modulus of polystyrene film from near surface to bulk measured by nanoindentation using atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* **89**, 013925+3 (2006).
173. Martinu, L., Klembergasapieha, J. E., Kuttel, O. M., Raveh, A. & Wertheimer, M. R. Critical Ion Energy and Ion Flux in the Growth of Films by Plasma-Enhanced Chemical-Vapor-Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **12**, 1360-1364 (1994).
174. Adams, M. R. & Garton, A. Surface Modification of Bisphenol-A-Polycarbonate by Far-Uv Radiatio. 2. in in Air. *Polymer Degradation and Stability* **42**, 145-151 (1993).
175. Adams, M. R. & Garton, A. Far-Uv and Atomic Oxygen Degradation of Polymeric Spacecraft Materials. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **206**, 328-333 (1993).
176. Claude, B., Gonon, L., Duchet, J., Verney, V. & Gardette, J. L. Surface cross-linking of polycarbonate under irradiation at long wavelengths. *Polymer Degradation and Stability* **83**, 237-240 (2004).

177. L.H.Sperling *Introduction to physical polymer science*. J. Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2006).
178. Charlesby, A. & Hancock, N. H. The Effect of Cross-Linking on the Elastic Modulus of Polythene. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **218**, 245-255 (1953).
179. <http://www.opus.ub.uni-erlangen.de/opus/volltexte/2004/31/pdf/Kapitel%205.PDF>. 2011.
180. Comyn, J., Mascia, L., Xiao, G. & Parker, B. M. Plasma-treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **16**, 97-104 (1996).
181. Gauglitz, G., Krause, Bonte, J., Schlemmer, H. & Matthes, A. Spectral Interference Refractometry by Diode-Array Spectrometry. *Analytical Chemistry* **60**, 2609-2612 (1988).
182. Gauglitz, G. Interferometric and evanescent field sensors. *Nachrichten aus Chemie Technik und Laboratorium* **43**, 316-318 (1995).
183. Gauglitz, G. Chemosensors and Biosensors Based Upon Optical Transducers. *Technisches Messen* **62**, 204-212 (1995).
184. Gauglitz, G. & Brecht, A. Optical biosensors. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **213**, 6-12 (1997).
185. Gauglitz, G. Multiple reflectance interference spectroscopy measurements made in parallel for binding studies. *Review of Scientific Instruments* **76**, 062224+10 (2005).
186. Gauglitz, G. Direct optical sensors: principles and selected applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381**, 141-155 (2005).
187. Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., Abe A. & Bloch D.R. *Polymer Handbook*. J. WileySons., New York (2005).
188. Liepelt M. Plasmaabscheidung von leitfähigen Polymerkompositen als neue Materialien für Quellungssensoren, Diplomarbeit. 2011.
189. Mantese, J. V. & Webb, W. W. 1/f Noise of Granular Metal-Insulator Composites. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2212-2215 (1985).

190. Balberg, I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1305-1308 (1987).
191. M.Wutz, H.Adam & M.Walcher *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik* . Friedrich Vieweg&Sohn, Wiesbaden (1988).
192. Horcas, I. *et al.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705+8 (2007).

Danksagung:

Für die Möglichkeit, dass ich dieses umfassende und fachübergreifende Thema bearbeiten konnte, möchte ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Eberhard Schultheiß danken. Das hohe Maß an wissenschaftlicher Freiheit und die Möglichkeit eines internationalen Austausches haben maßgeblich dazu beigetragen, diese Arbeit anzufertigen. Für die vielen fruchtbaren Diskussionen und die Unterstützung bin ich Herrn DSc. Ralph Schmittgens zutiefst zu Dank verpflichtet.

Für die Begutachtung der Arbeit gilt auch Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Karl-Friedrich Arndt mein besonderer Dank.

Beim Aufbau der Beschichtungsanlage wurde ich besonders von Herrn Dipl.-Ing. Christoph Kleemann und Herrn Michael Löper unterstützt. Für die tatkräftige Hilfe und die nützlichen Ratschläge bin ich Euch sehr dankbar. Durch diese Zusammenarbeit konnte ich mein Wissen in Richtung Maschinenbau erweitern.

Ein weiterer Dank gilt Mercedes Cecilia Cruz, Dipl.-Ing. Marco Liepelt, Dominik Hecker und Mario Barthel für deren unterstützende Arbeiten im Rahmen ihrer Dissertationen, Diplomarbeiten und Praktika.

Das freundliche Arbeitsklima und die übergreifende Zusammenarbeit während der Promotion habe ich sehr genossen. Ganz besonders möchte ich mich daher bei den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. Ing. habil. Gerald Gerlach und Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Karl-Friedrich Arndt bedanken.

Diese Arbeit wäre ohne die zahlreichen Analysen und Messungen nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich mich bei Frau Dipl.-Ing. Ellen Kern (Rasterelektronenmikroskopie), Frau Christine Mickel (Transmissionselektronenmikroskopie), Frau Dr. rer. nat. Barbara Adolphi (Photoelektronenspektroskopie), Frau Dr. rer. nat. Kerstin Täschner (UV/vis-Spektroskopie) und Herr Dr. Ing. Ralph Zimmermann (Interferenzspektroskopie) bedanken.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt haben.

Diese Arbeit widme ich von ganzem Herzen meiner Freundin Anne-Kathrin und meinem Sohn Leonardo. Dank Euch hatte ich Rückhalt in jeder Lebenslage und viele glückliche Momente.

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2006 bis Dezember 2010 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. Karl-Friedrich Arndt am Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik sowie an der Professur Spezielle Physikalische Chemie/Physikalische Chemie der Polymere der Technischen Universität Dresden angefertigt.

Versicherung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.